



Departamento de Química Física y
Termodinámica Aplicada
Universidad de Córdoba

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS: PEROVSKITAS HÍBRIDAS, DOBLES
Y DIACETILENOS**

*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
NANOSTRUCTURED MATERIALS: HYBRID AND DOUBLE
PEROVSKITES AND DIACETYLENES*

Tesis Doctoral

Autor:

Gonzalo García Espejo

Directores:

Luis Camacho Delgado

Gustavo de Miguel Rojas

Programa de Doctorado:

Química Fina

Fecha de depósito: 9 de enero de 2020

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS: PEROVSKITAS HÍBRIDAS, DOBLES Y
DIACETILENOS

AUTOR: *Gonzalo García Espejo*

© Edita: UCOPress. 2020
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS:
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS:
PEROVSKITAS HÍBRIDAS, DOBLES Y DIACETILENOS

DOCTORANDO/A: GONZALO GARCÍA ESPEJO

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

D. Luis Camacho Delgado y D. Gustavo de Miguel Rojas, Catedrático y Contratado Ramón y Cajal del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba, respectivamente, informan que la presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en los laboratorios del Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada de la Universidad de Córdoba bajo nuestra dirección. Esta Tesis Doctoral reúne todas las condiciones exigidas según la legislación vigente. Su evolución y desarrollo ha seguido el plan de trabajo inicialmente previsto, alcanzándose los objetivos previamente marcados, como son la síntesis mecanoquímica de perovskitas y la caracterización de películas superficiales formadas por moléculas de diacetileno. Durante la elaboración de la Tesis, el doctorando ha realizado una labor altamente satisfactoria dentro del grupo de investigación. Los resultados de la investigación han sido publicados en 5 artículos, 3 de ellos directamente relacionados con el plan de trabajo de la tesis en las siguientes revistas científicas: *Journal of Materials Chemistry C*, *Nanoscale* y *Journal of Colloid and Interface Science*. El doctorando ha realizado una estancia de 3 meses en los laboratorios del Grupo del Prof. Filippo de Angelis en CNR-ISTM (Italia), donde llevado a cabo cálculos teóricos de perovskitas híbridas.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 05 de diciembre de 2019

Firma del/de los director/es

Fdo.: Luis Camacho Delgado

Fdo.: Gustavo de Miguel Rojas

Índice

Objetivos.....	3
Resumen.....	7
Capítulo I: Introducción	17
1. Estructura, composición, propiedades y aplicaciones de las perovskitas	19
2. La perovskita canon MAPbX ₃ y su problemática	29
3. Tipos de perovskitas según su dimensionalidad	32
4. Métodos de síntesis de perovskitas	44
5. Diacetilenos: propiedades, polimerización y aplicaciones.....	48
6. Monocapas de Langmuir.....	53
Capítulo II: Sección experimental.....	75
1. Espectroscopía de absorción UV/visible.....	77
2. Espectroscopía de reflectancia difusa	79
3. Espectroscopía de emisión en estado estacionario y tiempo resuelto	81
4. Difracción de rayos X	86
5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	92
6. Deposición de películas delgadas mediante <i>spin coating</i>	95
7. Mecanosíntesis mediante molienda	96
8. Ensamblaje de monocapas de Langmuir en la interfase aire-agua	98
Capítulo III: Publicaciones	103
Artículo I: <i>Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials</i>	105

Artículo II: <i>Mechanochemical synthesis of three double perovskites: Cs₂AgBiBr₆, (CH₃NH₃)₂TlBiBr₆ and Cs₂AgSbBr₆.....</i>	133
Artículo III: <i>Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine.....</i>	167
Conclusiones	191
Apéndice.....	195

Objetivos

Aims

Los trabajos que se presentan en esta Memoria de Tesis Doctoral han sido desarrollados en el seno del grupo de investigación FQM-204 de la Universidad de Córdoba. Los objetivos que se persiguen son:

- Diseñar y caracterizar nuevos sistemas con diferentes propiedades optoelectrónicas: materiales con estructura derivada de aquella del mineral conocido como perovskita, y otros basados en monocapas de Langmuir donde se combinan un monómero polimerizable y un colorante.
- Incorporar cationes orgánicos policíclicos aromáticos en la estructura de perovskitas 2D, con objeto de extender el rango de absorción de radiación de este tipo de sistemas laminares, ya que es mucho más estrecho en comparación con sus análogos tridimensionales.
- Sintetizar perovskitas dobles considerando nuevos elementos en su composición con el fin de encontrar posibles alternativas que sustituyan el extendido uso del plomo en perovskitas 3D, pues se trata de un metal altamente nocivo y tóxico para la salud humana y el medioambiente.
- Avanzar en la mecano síntesis de perovskitas de distintas dimensionalidades en forma de polvo a través de la molienda de sus precursores en estado sólido.
- Estudiar la estructura y el autoensamblaje en la interfase aire-agua de monocapas de Langmuir compuestas por un monómero derivado del diacetileno y un colorante anfifílico, así como la fotopolimerización de dicho monómero en este entorno.

Aims

The work exposed in this Report as Doctoral Thesis was carried out within the research group FQM-204 of the University of Córdoba. The main goals to achieve on this research were:

- To design and characterize new systems with diverse optoelectronic properties: some with a structure derived from that of the mineral known as perovskite, and other ones based on Langmuir monolayers where a polymerizable monomer and a dye are mixed.
- To incorporate polycyclic aromatic organic cations into the structure of 2D perovskites, with the aim of widening the absorption range of this type of laminar systems since it is narrower when compared with their three-dimensional counterparts.
- To synthesize double perovskites employing new elements in its composition in order to find possible alternatives that replace lead in 3D perovskites, because it is an extremely harmful and toxic metal for the human health and the environment.
- To progress in the mechanosynthesis of perovskites of diverse dimensionalities as powder through the milling of the precursors in the solid state.
- To study the structure and self-assembly in the air-water interface of Langmuir monolayers formed by a diacetylene derived monomer and an amphiphilic dye, as well as the photopolymerization of the monomer in this environment.

Resumen

Summary

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral puede dividirse en dos bloques que se encuentran conectados entre sí por el ensamblaje de nuevos materiales nanoestructurados con posibles aplicaciones optoelectrónicas y su posterior caracterización. El primero de ellos se engloba en la elaboración de nuevos materiales, tanto híbridos orgánico-inorgánicos como totalmente inorgánicos, cuya estructura está basada en la del mineral conocido como perovskita. Así, se logró la inserción de cationes orgánicos policíclicos aromáticos en la red inorgánica de octaedros BX_6 característica de las perovskitas. Además, gracias a la obtención de la perovskita doble $Cs_2AgSbBr_6$, se avanzó en la línea hacia la eliminación del plomo como componente de estos materiales debido a su alta toxicidad. La segunda sección comprende el estudio de monocapas de Langmuir en la interfase aire-agua. Los sistemas bidimensionales examinados se encuentran integrados por un colorante derivado de la hemicianina y un diacetileno, el cual es polimerizado *in situ* cuando se expone ante radiación UV.

En el *Capítulo I*, que se encuentra tras este resumen, se expone una introducción acerca de los aspectos fundamentales de los sistemas estudiados en la Tesis Doctoral. En primer lugar, se describe la estructura y composición de las perovskitas, así como sus propiedades fisicoquímicas y aplicaciones más relevantes. Posteriormente, el texto se centra en la perovskita $MAPbX_3$, aquella más ampliamente usada y estudiada, junto con el problema que conlleva su empleo debido a la presencia de plomo en su composición química. Como respuesta ante esta situación, a continuación se proponen como posibles alternativas otras familias de perovskitas, clasificadas en función de su dimensionalidad estructural. Después, se resumen los métodos más destacados para la síntesis de perovskitas. Y en último lugar, se presentan las bases para el estudio y la formación de monocapas de Langmuir en la interfase aire-agua.

En el *Capítulo II* se describen los procedimientos y técnicas que mayor impacto han tenido en el desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral, así como el fundamento teórico en que se sustentan.

Resumen

Los resultados experimentales derivados del trabajo realizado se recogen en el *Capítulo III*, cuya organización se ha confeccionado conforme a la modalidad de Tesis Doctoral por compendio de artículos de la Universidad de Córdoba. Según esta, debe incluirse una copia completa de los artículos científicos publicados por el doctorando. Las tres publicaciones que se incluyen en esta sección son las siguientes:

- Artículo I: *Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials*

En este trabajo se aborda la introducción de tres cationes policíclicos aromáticos en el seno de la red inorgánica de octaedros PbBr_6 : 2-amoniofluoreno (AF), 2-amonioantraceno (AA) y 2,7-diamoniofluoreno (DAF). Su voluminoso tamaño provoca que los cationes distorsionen la estructura, dando lugar a la formación de perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas unidimensionales (1D): $(\text{AF/AA})_2\text{PbBr}_4$ y $(\text{DAF})\text{PbBr}_4$. Los tres compuestos fueron preparados como película delgada, usando la técnica de *spin-coating*, y en forma de polvo, a través de la molienda en molino, proceso denominado como mecanosíntesis. El análisis de los polvos mediante difracción de rayos X permitió establecer que su estructura consiste en hilos de octaedros prácticamente lineales y separados por los cationes orgánicos, que van alternando la posición de los grupos amonio. Además, cálculos computacionales con DFT mostraron una notable contribución de los orbitales del 2-amoniofluoreno al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción del cristal $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$. Aunque las perovskitas sintetizadas no presentan la emisión característica de esta clase de compuestos, sí que muestran una intensa fluorescencia procedente de los propios cationes orgánicos.

- Artículo II: *Mechanochemical synthesis of three double perovskites: Cs₂AgBiBr₆, (CH₃NH₃)₂TlBiBr₆ and Cs₂AgSbBr₆*

El planteamiento de este trabajo surge del inconveniente que supone el uso masivo de plomo en la composición de perovskitas al tratarse de un elemento muy tóxico. Por ello, se propone la búsqueda de otros materiales que mantengan la misma estructura tridimensional de perovskita pero evitando la incorporación de plomo en la misma. Las perovskitas dobles, o elpasolitas, de fórmula A₂BB'X₆, emergen como posible alternativa. No obstante, una considerable cantidad de las estructuras teóricamente propuestas no han podido ser obtenidas debido a algunos problemas que aparecen en su síntesis, como la formación de fases secundarias indeseadas pero mucho más estables. Así, en este trabajo se establece la síntesis de tres perovskitas dobles, Cs₂AgBiBr₆, (CH₃NH₃)₂TlBiBr₆ y Cs₂AgSbBr₆, a través de la molienda de sus precursores en estado sólido. Dado que no requiere del uso de disolventes orgánicos, esta metodología se presenta como una alternativa medioambientalmente sostenible en comparación con otros procedimientos de síntesis. La estructura y composición de los tres materiales fueron determinadas mediante difracción y fluorescencia de rayos X. Esto también permitió identificar la formación de la fase secundaria Cs₃Sb₂Br₉ en la síntesis de la perovskita Cs₂AgSbBr₆. A pesar de ello, su mecano-síntesis no puede considerarse un fracaso, puesto que la obtención de este compuesto no ha sido posible a través de otras metodologías sintéticas.

- Artículo III: *Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine*

Este trabajo se centra en la formación de monocapas mixtas de Langmuir en la interfase aire-agua. Los sistemas estudiados se componen de un monómero polimerizable, el ácido 10,12-pentacosadiinoico (DA), y una molécula anfifílica derivada del docosilpiridinio, mezclados en una proporción molar 1:1. La estructura cristalina de las monocapas fue determinada combinando el análisis de

Resumen

los resultados procedentes de difracción de rayos X con simulaciones mediante mecánica molecular. De esta manera, se llegó a la conclusión de que las moléculas de DA se encuentran ordenadas respecto a las del surfactante formando hileras que se alternan secuencialmente. Posteriormente al ensamblaje de la monocapa, se procedió a la fotopolimerización *in situ* del monómero a través de la iluminación con radiación UV. De manera sorprendente, a pesar del empaquetamiento de las moléculas, este no impidió que se produjese la polimerización del DA. No obstante, el particular entorno estructural del sistema constriñe el mecanismo de polimerización, una adición 1-4, de modo que no tiene lugar en la misma dirección que transcurre en sistemas tridimensionales, sino en la dirección perpendicular a aquella.

Tras las publicaciones del *Capítulo III*, se recopilan las conclusiones más relevantes que se derivan del trabajo desarrollado en la Tesis Doctoral. Y finalmente, se incluye un apéndice donde se recogen todos los trabajos científicos publicados por el doctorando durante la Tesis Doctoral, ya sean derivados directamente de ella o no, junto con el cuartil y el factor de impacto que aparecen en la base de datos de *Journal Citation Reports* (JCR). Asimismo, también se enumeran las distintas aportaciones del doctorando a congresos durante el periodo investigador.

The work carried out in this Doctoral Thesis could be divided in two sections connected through the assembly of new nanostructured materials with promising optoelectronic properties and their subsequent characterization. The first issue is about the production of new materials, hybrid organic-inorganic as well as totally inorganic, with a structure based on that of the mineral known as perovskite. In this way, the incorporation of polycyclic aromatic organic cations into the inorganic BX_6 octahedra network of perovskites was achieved. Additionally, the synthesis of the double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ allowed for moving forward the elimination of lead as a component of these materials due to its high toxicity. The second topic comprises the study of Langmuir monolayers at the air-water interface. The two-dimensional systems investigated are constituted by an amphiphilic hemicyanine dye derivative and a diacetylene, which is polymerized *in situ* when exposed to UV radiation.

Chapter I, right after this abstract, describes an introduction concerning the fundamentals of the systems investigated along the Doctoral Thesis. First, the structure and composition of perovskites are explained, as well as their physicochemical properties and their most important applications. Later, the attention is focused on the MAPbX_3 perovskite, the most extensively used and studied, together with the problem derived from its employment because of the presence of lead in its chemical composition. Next, as an answer to this issue, other families of perovskites are suggested as possible alternatives, being classified according to their structural dimensionality. Afterwards, the most prominent methodologies for the synthesis of perovskites are summarized. And finally, the bases for the study and assembly of Langmuir monolayers at the air-water interface are explained.

Chapter II reports the procedures and methods with higher impact on the experimental development of the Doctoral Thesis, and also the theoretical bases they are based on.

The experimental results are collected in *Chapter III*, whose organization was carried out following the modality of Doctoral Thesis by compendium of articles required by the University of Córdoba. According to this, it must be included a comprehensive

Summary

copy of the scientific articles published by the PhD student. The three publications included in this section are as follows:

- Article I: *Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials*

This work comprises the assembly of three polycyclic aromatic cations into the inorganic network of PbBr_6 octahedra: 2-ammoniumfluorene (AF), 2-ammoniumanthracene (AA) and 2,7-diammoniumfluorene (DAF). Their bulky size triggers the distortion of the structure by the cations, giving rise to the formation of one-dimensional (1D) hybrid organic-inorganic perovskites: $(\text{AF/AA})_2\text{PbBr}_4$ and $(\text{DAF})\text{PbBr}_4$. The three compounds were prepared as thin film, by the spin-coating technique, and as powder through the grinding in a mill, a process known as mechanosynthesis. The analysis of the X-ray powder diffraction data revealed the crystal structure of these materials consisting of quasi-linear wires of octahedra separated by organic cations with alternating positions of the ammonium groups. DFT calculations shown a remarkable contribution of the orbitals of the 2-ammoniumfluorene to both the valence band maximum and conduction band minimum of the $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ crystal. Even though the synthesized perovskites do not show the characteristic emission of this class of compounds, they exhibit a strong fluorescence coming from the organic cations.

- Article II: *Mechanochemical synthesis of three double perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$*

The initial idea of this work comes up from the overuse of lead, which is a very toxic element, in the chemical composition of perovskites. Thus, the search of other materials preserving the same three-dimensional structure of perovskite but avoiding the incorporation of lead is developed. The double perovskites, or

elpasolites, with formula $A_2BB'X_6$, arise as a possible alternative. However, not many of the theoretically predicted structures have been synthesized so far due to several synthetic issues as the undesirable formation of stable side products. So, this work establishes the synthesis of three double perovskites, $Cs_2AgBiBr_6$, $(CH_3NH_3)_2TlBiBr_6$ and $Cs_2AgSbBr_6$, by means of the grinding of their precursors in solid state. Taking into account that it does not require the use of organic solvents, this methodology is shown as an environmentally sustainable alternative when compared with other synthetic routes. The structure and composition of the three examined materials were determined through X-ray diffraction and fluorescence spectroscopy. This also allowed the identification of the side phase $Cs_3Sb_2Br_9$ in the synthesis of the $Cs_2AgSbBr_6$ perovskite. Despite this fact, the mechanosynthesis should not be considered as a failure, because the preparation of the desirable crystal was inaccessible by other routes.

- Article III: *Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine*

This work is focused on the assembly of mixed Langmuir monolayers at the air-water interface. The studied systems are formed by a polymerizable monomer, the 10,12-pentacosadiynoic acid (DA), and an amphiphilic molecule derived from the docosylpyridinium, mixed in a 1:1 molar ratio. The crystalline structure of the monolayers was unraveled by combining the analysis of the X-ray diffraction data with molecular mechanics simulations. In this way, it was found that DA molecules are sequentially arranged with docosylpyridinium derivatives in alternating rows. Subsequent to the formation of the monolayer, the *in situ* photopolymerization of the monomer was carried out through the irradiation with UV radiation. Surprisingly, the molecular arrangement did not hinder the polymerization of the DA monomer. Nevertheless, the peculiar structural environment of the system constrains the mechanism of the polymerization, a 1-

Summary

4 addition, which does not take place in the same direction that it usually does in bulk systems, but in the perpendicular one.

After the publications of *Chapter III*, the most remarkable conclusions derived from the work done in the Doctoral Thesis are summarized. And finally, there is attached an appendix that compiles all the scientific articles published by the PhD student, directly derived from it or not, together with the quartile and the impact factor showed in the Journal Citation Reports (JCR) database. Moreover, the contributions of the PhD student to congresses are also listed.

Capítulo I

Introducción

Chapter I

Introduction

1. Estructura, composición, propiedades y aplicaciones de las perovskitas

El término *perovskita* es utilizado en la actualidad para referirse a la extensa familia de materiales que basan su estructura cristalina en la del mineral CaTiO_3 , también conocido como perovskita. Fue Gustav Rose quien en 1839 identificó en los Montes Urales por primera vez este mineral y lo bautizó en honor al mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856).¹⁻³

De forma general, la estructura de estos compuestos viene dada por la fórmula ABX_3 , en la que A y B son cationes y X es un anión. Cuando X se trata de un anión divalente, generalmente O^{2-} , y en menos ocasiones, S^{2-} , Se^{2-} o incluso Te^{2-} , A y B son cationes divalentes y tetravalentes, respectivamente. No obstante, si el papel de X es desempeñado por un halogenuro, fundamentalmente Cl^- , Br^- o I^- , la carga de los cationes A y B pasa a ser $1+$ y $2+$, de forma respectiva, con el fin mantener la electroneutralidad del cristal. Además, aunque los casos anteriores son los más comunes, también existen otros menos frecuentes en los que X es un anión molecular, como HCOO^- ,⁴ BF_4^- ,⁵ PF_6^- ,⁵ o SCN^- .⁶ Respecto a la naturaleza de A, este puede ser tanto un catión orgánico como inorgánico, lo que permite distinguir, de forma respectiva, entre perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas y perovskitas puramente inorgánicas. Por último, el lugar de B puede ser ocupado por una extensa variedad de cationes metálicos, como alcalinotérreos, metales del bloque p, elementos de transición, o incluso, tierras raras.⁷⁻⁹

En cuanto a la estructura, básicamente consiste en una red tridimensional de octaedros BX_6 que comparten sus vértices entre sí, quedando el catión A alojado en el hueco que se genera en el interior de cada grupo de 8 octaedros enlazados. De esta manera, el catión A, más voluminoso que B, ocupa huecos cuboctaédricos, quedando coordinado a 12 aniones X; mientras que B se coordina con 6 unidades de X en posiciones octaédricas, como se representa en la Figura 1.⁷⁻⁹

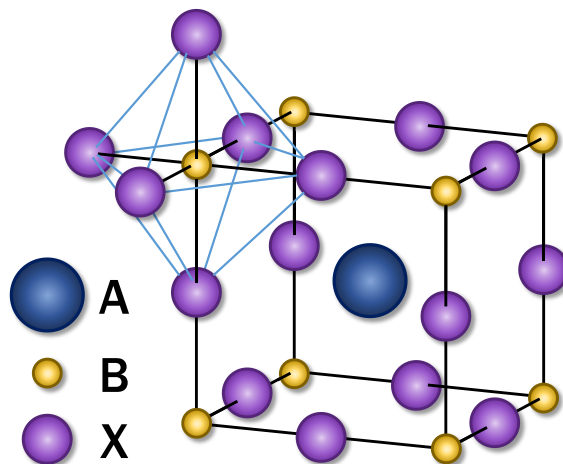


Figura 1. Representación en tres dimensiones de la estructura cristalina de perovskita ABX_3 . Los trazos en azul destacan un octaedro BX_6 .

El origen del hecho de que coexistan dos coordinaciones diferentes en el mismo cristal radica en la diferencia de tamaños entre los cationes A y B. El tamaño de A es mayor que el de B, y más similar al de los aniones, lo que favorece un empaquetamiento más compacto. Pero en el caso de B, dado que su volumen es significativamente menor al de X, la coordinación que se ve más favorecida es la octaédrica.³ Esto implica que no cualquier combinación de iones pueda dar lugar a la estructura cristalina de perovskita. Además del criterio de neutralidad de carga, existen dos parámetros que permiten predecir si un determinado trío de iones formará o no esta estructura, el factor octaédrico μ y el factor t de tolerancia de Goldschmidt:

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \qquad t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

donde r_A , r_B y r_X son los radios iónicos de los iones A, B y X involucrados, respectivamente.

El primero de ellos representa la relación entre los radios de los iones B y X, y puede ser usado para estimar la estabilidad de los octaedros BX_6 que componen. En cuanto al segundo, se utiliza para evaluar qué desajustes relativos al tamaño de los iones pueden ser tolerados para formar la estructura de perovskita. De forma empírica, se

ha encontrado que el rango de estabilidad del factor de tolerancia t en el que los iones se organizan de acuerdo con la estructura ABX_3 va de 0.8 a 1.0. Por ejemplo, un factor de tolerancia igual a 1.0 indica la formación de una perovskita ABX_3 ideal, con una estructura cristalina cúbica. Si el factor de tolerancia se encuentra entre 0.9 y 1.0, las perovskitas cristalizan mayoritariamente en el sistema cúbico. Pero si el valor de t es más bajo, entre 0.8 y 0.9, lo habitual es que se formen perovskitas con estructuras pertenecientes a otros sistemas cristalinos de menor simetría. Valores de t inferiores a 0.8 suponen que el catión A es muy pequeño para la formación de la estructura de perovskita, dando lugar como consecuencia a otros tipos de estructuras alternativas, como la de la ilmenita, $FeTiO_3$. Por el contrario, si el factor de tolerancia se encuentra por encima de 1.0, el catión A es demasiado grande para encajar en la estructura ABX_3 , lo que deriva en la ruptura de las uniones entre octaedros, originando estructuras basadas en la de perovskita pero con una dimensionalidad menor.^{7,10,11} Combinando los criterios de estos dos factores descritos, se puede construir un gráfico (ver Figura 2) que permite catalogar, de forma general, si un trío de iones dará lugar o no a la estructura de perovskita.

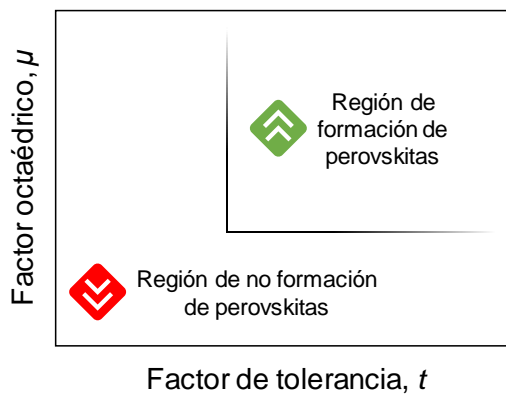


Figura 2. Mapa conceptual que muestra las regiones en que la estructura de perovskita ABX_3 se forma o no en función del factor octaédrico y del factor de tolerancia de Goldschmidt para un determinado anión X.

Por lo tanto, a pesar de que la red iónica normalmente se representa de forma ideal como una estructura cristalina cúbica, esto no es siempre cierto. Existen ejemplos de perovskitas con estructura cúbica no distorsionada, en las que el factor de tolerancia es 1.0, como SrTiO_3 , CsSnBr_3 y $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$.^{8,12-14} No obstante, lo más común es que la estructura sea tetragonal, ortorrómbica o romboédrica debido a la distorsión que se origina como consecuencia del desplazamiento de los cationes, como ocurre en el caso de BaTiO_3 ,¹⁵ de la inclinación de los octaedros, como en CaTiO_3 ,¹⁶ o incluso de una mezcla de ambos efectos, tal y como sucede en NaNbO_3 .¹⁷

Los desplazamientos catiónicos consisten en ligeras desviaciones del catión B respecto de su posición original en el centro de los octaedros. Este fenómeno es interesante porque se encuentra directamente relacionado con algunas propiedades de los materiales como la ferroelectricidad y la antiferroelectricidad. Así, por ejemplo, los cristales aislados de BaTiO_3 carecen de polarización eléctrica porque están formados por dominios. Cada dominio presenta una polarización espontánea en una dirección diferente debido al distinto desplazamiento del Ti^{4+} dentro de su entorno octaédrico. Esto se traduce en una polarización macroscópica del material prácticamente inexistente, puesto que se produce la anulación vectorial de la polarización de unos dominios con las de otros. Pero al aplicar un campo eléctrico externo, se produce el crecimiento de aquellos dominios con una polarización orientada a favor de la dirección de este campo. Como resultado, la polarización eléctrica neta aumenta a medida que se incrementa la intensidad del campo eléctrico aplicado. De esta manera, las propiedades ferroeléctricas del BaTiO_3 lo convierten en un material empleado con frecuencia en condensadores y dispositivos piezoeléctricos.^{3,18}

Mientras que los desplazamientos catiónicos solamente suponen una distorsión relativamente pequeña en los octaedros, la inclinación de estos sí que repercute de forma más acentuada en la estructura de perovskita. Las consecuencias de este fenómeno son: alteraciones en los ángulos y en las distancias de la celda unidad (primordialmente, la duplicación de la longitud de alguno de los ejes, como se ejemplifica en la Figura 3) y, derivada de lo anterior, la aparición de reflexiones

adicionales al analizar el material mediante difracción de rayos X. Cuando la rotación de los octaedros tiene lugar, se forma una estructura con un menor grado de simetría que la original, lo que implica que, de estar presente, este efecto es el más determinante en el grupo espacial de simetría al que pertenece una perovskita. No obstante, los efectos derivados de estas inclinaciones resultan bastante complejos de describir. De forma general, cuando un octaedro se ladea o inclina de una forma determinada, esta provoca la inclinación de otros octaedros vecinos en consonancia al primero. Esto supone que, en la práctica, sea extremadamente complicado visualizar el efecto total, ya que existen múltiples posibilidades en cuanto al resultado de la estructura final. A pesar de ello, en la década de los 70, A. Glazer trató de describir de manera sistemática las posibles estructuras resultantes en función de los tipos de inclinaciones en los octaedros, un trabajo que fue revisado y complementado dos décadas más tarde por P. Woodward.^{17,19-21}

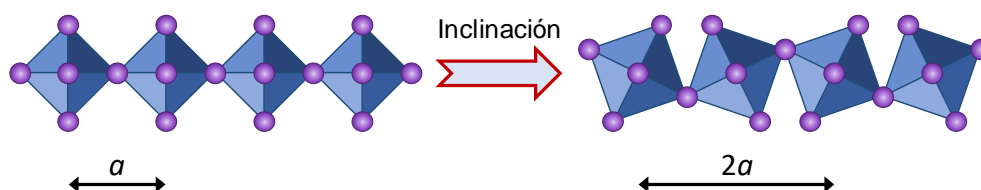


Figura 3. Esquema del efecto de la duplicación de uno de los parámetros de celda en una perovskita como consecuencia de la rotación de los octaedros alrededor de un eje perpendicular al plano del papel.

Estas irregularidades estructurales suponen que una buena parte de estos materiales sean ferroeléctricos, tal como se describió para el BaTiO_3 . Además, todos los materiales ferroeléctricos también presentan propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. En ambos casos, una separación de cargas, esto es, un campo eléctrico, es generada en el interior del cristal como consecuencia de la aplicación de un agente externo: una tensión mecánica o un cambio de temperatura, respectivamente. Estas, junto a otras propiedades, como las magnéticas y, sobre todo, las ópticas, convierten a las perovskitas en versátiles materiales que pueden ser adaptados a multitud de aplicaciones.

Aprovechando sus propiedades piezoeléctricas, ciertos tipos concretos de perovskitas basadas en óxidos son usados, o bien se están tratando de implementar, con distintos fines, como transductores ultrasónicos, reducción de gases contaminantes, nuevos sistemas de generación de energía eléctrica, instrumental médico, medidores de flujo, sensores de aceleración e incluso en tecnología de predicción de desastres naturales, como terremotos o tornados.²²⁻²⁴

No obstante, en las últimas décadas, han sido las propiedades optoelectrónicas de estos materiales las que los han catapultado a la primera línea de interés por parte de la comunidad científica. Concretamente, hablamos de la familia de las perovskitas basadas en halogenuros, que han irrumpido en el campo de la energía solar como absorbentes de luz. Originalmente, eran vistas como materiales de reemplazo para las moléculas de colorante en células solares sensibilizadas, gracias a su elevado coeficiente de absorción y su amplio espectro de absorción. Sin embargo, pudo comprobarse que los portadores de carga (huecos y electrones) que se generan en su interior presentan una elevada movilidad y largas longitudes de difusión, lo que aumenta sus tiempos de vida y reduce las probabilidades de una recombinación entre ambos antes de que sean extraídos. Así, con estas características más bien propias de los semiconductores inorgánicos, empezaron a ser vistas como prometedores materiales absorbentes en aplicaciones fotovoltaicas, compitiendo directamente con otros ya ampliamente extendidos y utilizados, como el Si policristalino o el GaAs.^{9,25-28}

Además, un material eficiente en la absorción de luz para células solares también debe ser un buen emisor de radiación de acuerdo con el tratamiento de Shockley-Queisser, según el cual todas las recombinaciones deben ser básicamente de carácter radiativo.^{29,30} Por ello, las perovskitas también se han hecho un hueco en este tipo de aplicaciones, como los diodos emisores de luz (comúnmente conocidos por sus siglas LEDs, procedentes de la voz inglesa *light-emitting diodes*). Curiosamente, algunas perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas basadas en halogenuros ya fueron probadas en este tipo de aplicaciones hace tres décadas, antes incluso de que se utilizasen como absorbente en células solares sensibilizadas. En aquel momento, la

electroluminiscencia producida por la recombinación de huecos y electrones inyectados solo se apreciaba a temperaturas del nitrógeno líquido, lo que no resultaba práctico para la mayoría de aplicaciones. Sin embargo, las nuevas perovskitas incorporadas en estos dispositivos sí han permitido que funcionen a temperatura ambiente. El éxito de este tipo de perovskitas en este ámbito radica en su estrecho espectro de emisión y en la elevada eficiencia cuántica de su fotoluminiscencia. Estas propiedades hacen que las perovskitas basadas en halogenuros también resulten adecuadas para otra interesante aplicación: como medio activo de láseres.^{25,26,31–33}

De esta forma, queda puesto de relieve que las notables propiedades ópticas de las perovskitas basadas en halogenuros les han abierto las puertas a multitud de aplicaciones optoelectrónicas, además de como células solares. No obstante, también han comenzado a postularse como posibles materiales candidatos en otros ámbitos, como los siguientes:

- Almacenamiento de energía. El uso y distribución de la energía solar normalmente requiere de un sistema para almacenar dicha energía. Una opción es convertirla en energía química mediante una fotosíntesis artificial, comúnmente reduciendo protones en H_2 a través de la ruptura de la molécula de agua. Este proceso ha podido reproducirse utilizando un sistema construido mediante la conexión en serie de dos células solares basadas en perovskita que proporciona el voltaje necesario para llevar a cabo la escisión del agua. La conversión alcanzada fue del 12.0 %, un valor muy cercano al 12.4 % obtenido por las células en tandem GaInP-GaAs, pero con un menor coste económico.^{25,34,35}
- Baterías. En la actualidad, las baterías cuyo uso está más ampliamente extendido son las denominadas de iones de litio (o baterías Li-ion). En ellas, un electrolito conductor de iones conecta dos electrodos que se encargan de almacenar al litio, que se intercala en su interior. En este contexto, las metas actuales a alcanzar son incrementar la estabilidad y la capacidad de los electrodos y reducir su coste económico, y las perovskitas tienen el suficiente potencial para ofrecer ambas mejoras. Muchos materiales que son empleados como electrodos presentan

estructuras en las que se comparten vértices, muy similares a las de las perovskitas ABX_3 , lo que sugiere que este tipo de estructura es apropiado para el almacenamiento de iones. Un ejemplo de ello es el grupo de perovskitas $MAPbX_3$ (MA = metilamonio, $CH_3NH_3^+$), que fueron usadas como material anódico alcanzando capacidades de carga ($\sim 330 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) competitivas con las de ánodos de última generación. Y más recientemente, también se han conseguido usar en las denominadas fotobaterías, en las que se combinan las propiedades de la perovskita como material fotoactivo para absorber radiación con la capacidad para almacenar al litio en el interior de su estructura.^{25,36–39}

- Supercondensadores. Estos dispositivos se caracterizan por mostrar una capacidad de almacenamiento de carga mucho mayor que los condensadores convencionales de placas paralelas y una velocidad de descarga más rápida que las baterías. Los electrones son almacenados en una doble capa eléctrica en la superficie de uno de los dos electrodos, y dado que su espesor es muy delgado, la capacidad resulta ser muy alta. El papel que pueden jugar las perovskitas en este sistema es como parte activa de los electrodos, aprovechando su elevada área superficial y la buena movilidad iónica que presentan.^{25,34,40}

No cabe duda de que, en última instancia, será la combinación de los iones que integran la perovskita lo que determinará sus propiedades, y por ende, sus posibles aplicaciones. Centrándonos en el campo de la fotovoltaica, aquel en el que sobresalen por excelencia desde hace años, las perovskitas más extensamente utilizadas en células solares pertenecen a la familia de las híbridas orgánico-inorgánicas basadas en halogenuros y plomo. A pesar de lo populares y extendidas que resultan en la actualidad, no se tenía conocimiento de ellas hasta hace varias décadas, pues antes, las perovskitas de las que se tenía constancia poseían una naturaleza totalmente inorgánica. En 1893 ya se sintetizaban ciertos haluros de plomo y metales alcalinos,⁴¹ aunque tuvieron que pasar 64 años para que C. Møller determinase que los halogenuros de plomo y cesio tenían estructura de perovskita, de fórmula química $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br \text{ o } I$).⁴² Y no fue hasta 1978 cuando D. Weber

reemplazó los cationes cesio por metilamonio, originando así las primeras perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas tridimensionales basadas en plomo y estaño.^{43,44} Además, en la siguiente década, D. Mitzi exploró una buena variedad de materiales híbridos con estructuras basadas en la de perovskita pero de menor dimensionalidad.^{31,45} Esto abrió las puertas a la posibilidad de introducir una amplia gama de cationes orgánicos en el sitio de A, siendo los más empleados los que se recogen en la Figura 4. Como puede verse, la gran mayoría de estos cationes se caracteriza por tratarse de especies derivadas de la protonación de una amina.^{7,46-48}

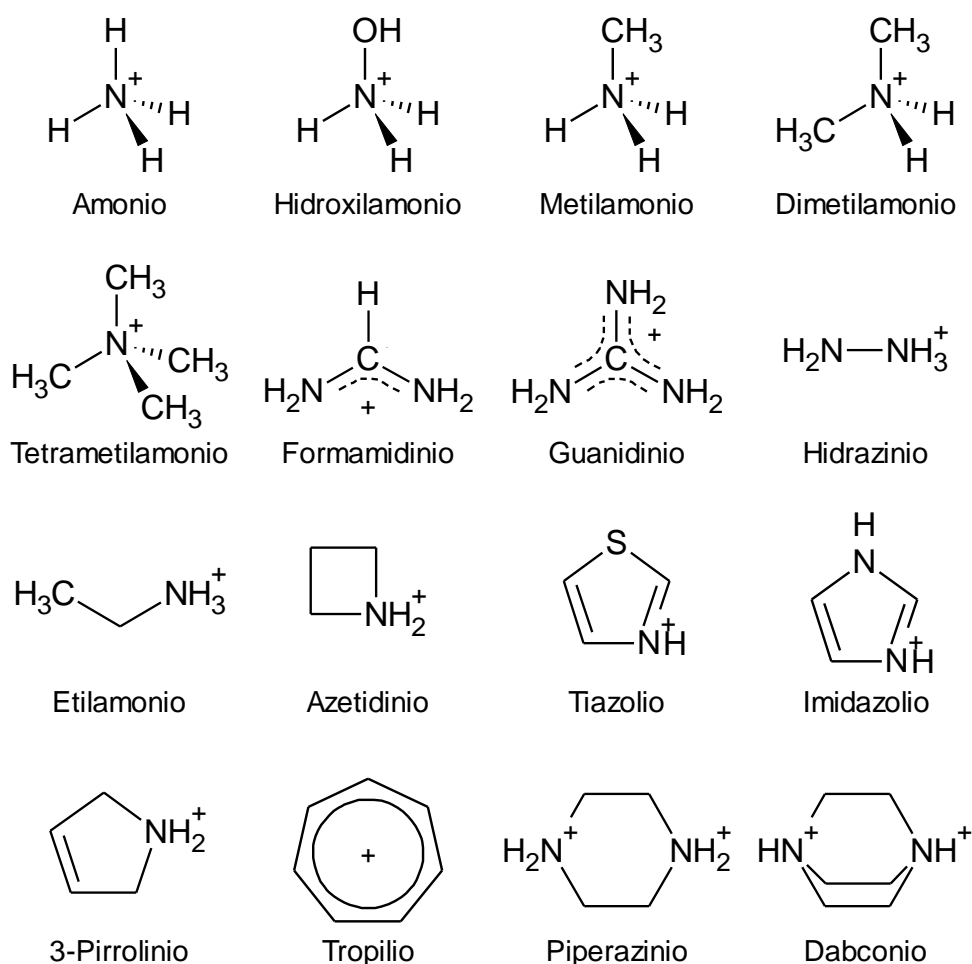


Figura 4. Estructura química de los cationes orgánicos más utilizados como especie A en la red cristalina ABX_3 de perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas.

Una consecuencia inmediata que se deriva del trabajo con perovskitas híbridas es que el cálculo del factor de tolerancia de Goldschmidt no resulta tan directo como en sus análogas íntegramente inorgánicas debido a la naturaleza molecular de los iones que integran la estructura. Esto se debe fundamentalmente a dos cuestiones que dificultan la estimación de dicho parámetro. La primera de ellas es la forma de los iones, que no se asemeja en la mayoría de los casos a la de una esfera perfecta, como sí ocurre en los cationes metálicos. Y la segunda, la variación de algunas distancias de enlace debido a las interacciones con el entorno a través de puentes de hidrógeno, lo que implica que, incluso en cationes con una elevada simetría como el amonio o el tetrametilamonio, el radio que presentan depende significativamente de los aniones que les rodean. Por tanto, se ha tratado de ampliar la aproximación inicialmente planteada por Goldschmidt para el factor de tolerancia. Para ello, a partir de datos cristalográficos de estructuras híbridas similares a la perovskita se han estimado radios efectivos para distintos iones orgánicos. En concreto para los cationes orgánicos, asumiendo una total libertad de rotación alrededor del centro de masas, se puede aplicar un modelo de esfera rígida, dando lugar a valores coherentes de radios iónicos efectivos, $r_{A,eff}$. En el caso de los aniones moleculares, la situación es algo más compleja debido a su anisotropía, lo que supone que sean tratados como cilindros rígidos con un radio efectivo, $r_{X,eff}$, y una altura efectiva, $h_{X,eff}$. Teniendo en cuenta estas consideraciones, la nueva expresión adaptada a perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas para estimar su factor de tolerancia queda como sigue a continuación:^{46,48}

$$t = \frac{r_{A,eff} + r_{X,eff}}{\sqrt{2}(r_B + 0.5h_{X,eff})}$$

2. La perovskita canon MAPbX₃ y su problemática

De entre todas las perovskitas híbridas orgánico-inorgánicas, sin duda son aquellas basadas en halogenuro, Pb²⁺ y metilamonio, ya sea como único catión ocupando el lugar de A o combinado con otro, las que han alcanzado los valores de eficiencia más elevados cuando fueron implementadas en células solares, siendo superiores al 23 %.^{9,49–53} Esto resulta muy prometedor teniendo en cuenta que el límite de Shockley-Queisser (Figura 5) predice que la eficiencia teórica máxima que puede llegar a alcanzar una célula solar que emplea una única unión p-n es del 33.7 % con una banda prohibida de 1.34 eV (todo ello considerando una radiación solar típica AM 1.5 con una irradiancia de 1000 W/m²).^{30,54} En un material, la banda prohibida, extensamente conocida por su expresión inglesa *band gap*, se define como la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, como se representa en la Figura 6. También puede entenderse como la energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción, en la que tiene libertad para moverse por la red cristalina como un portador de carga. Por ello, este parámetro permite evaluar la conductividad eléctrica de un material. Así, los aislantes poseen un amplio *band gap*, mientras que los

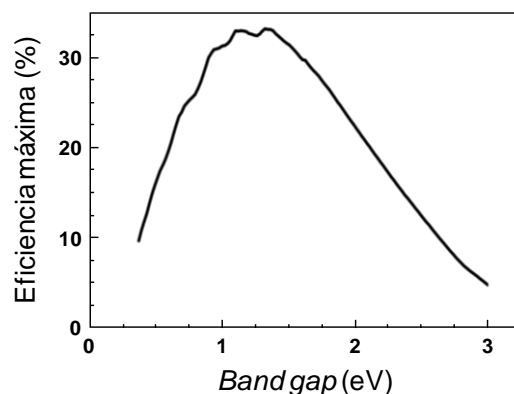


Figura 5. Representación gráfica del límite de Shockley-Queisser, que predice la eficiencia teórica máxima que puede alcanzar una célula solar en función del *band gap* del material en que se basa.

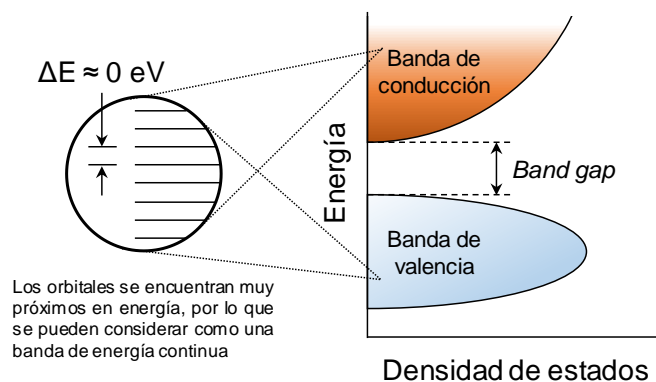
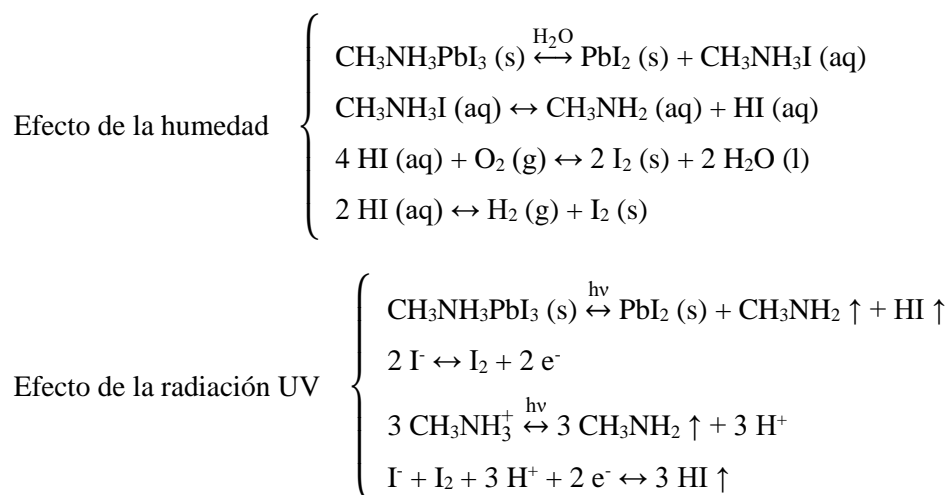


Figura 6. Diagrama que representa la banda prohibida, o *band gap*, entre las bandas de valencia y de conducción en un material semiconductor.

conductores carecen de él porque generalmente sus bandas de valencia y de conducción solapan. Pero cuando el *band gap* es pequeño, nos encontramos ante un semiconductor, en el que los electrones pueden pasar desde la banda de valencia a la de conducción mediante un estímulo energético externo, como la radiación, tal y como ocurre en los materiales usados en paneles solares.

Las anteriores características han supuesto que las perovskitas de composición MAPbX_3 se conviertan en el arquetipo de perovskita híbrida orgánico-inorgánica, siendo la más ampliamente estudiada, así como la estructura canon o de referencia a la hora de buscar nuevas perovskitas con otras composiciones u otras estructuras basadas en la suya. Sin embargo, a pesar de todas sus buenas cualidades, la comercialización de células solares basadas en este tipo de perovskitas se ve limitada, principalmente, por dos obstáculos. El primero de ellos es la inestabilidad química de esta familia de materiales, que tienden a descomponerse con facilidad en condiciones ambientales, sobre todo en presencia de aire, humedad y/o luz. Considerando la perovskita MAPbI_3 , una de las más utilizadas, el efecto de la humedad inicialmente desencadena la descomposición del cristal en sus precursores: los yoduros de plomo y de metilamonio, llegando a obtenerse finalmente, con ayuda del O_2 atmosférico, metilamina y yodo molecular. Además, todo el proceso se ve favorecido por la intervención de radiación UV. A continuación, de forma

representativa, se recogen las principales reacciones que tienen lugar en la descomposición de la perovskita MAPbI₃.⁵⁵⁻⁵⁸



El segundo inconveniente, directamente relacionado con el anterior, es la alta toxicidad del plomo y sus derivados halogenados, que pueden desprenderse como consecuencia de su degradación, como por ejemplo el PbI₂. Su producto de solubilidad es muy pequeño, del orden de 10⁻⁸, muchos órdenes de magnitud por encima del de otros compuestos comúnmente usados en células solares y que contienen metales pesados. Por ejemplo: CdS, PbS y CdTe, cuyos valores de *K_{ps}* se encuentran en el rango de 10⁻²⁷ hasta 10⁻³⁴. Por tanto, no puede descartarse que el plomo, en alguna de sus formas, pueda encontrar un camino mediante un efluente, como la lluvia, hasta llegar a alguna clase de recurso hídrico, como las aguas subterráneas. Esto supone una potencial fuente de contaminación medioambiental y, por tanto, un considerable riesgo para todos los organismos vivos. Respecto a las consecuencias sobre la salud humana, la exposición al plomo puede desembocar en problemas de carácter cardiovascular y relacionados con el desarrollo, así como en trastornos neurológicos y reproductivos.^{57,59}

3. Tipos de perovskitas según su dimensionalidad

Por todo lo anterior, el uso a gran escala de perovskitas basadas en plomo en dispositivos optoelectrónicos requeriría de algún tipo de sistema de encapsulamiento, lo que conlleva un elevado coste. Por ello, la solución podría estar en encontrar otros materiales similares, basados en la estructura de perovskita, pero sin plomo en su composición, evitando así los problemas que su uso acarrea. La primera aproximación más inmediata y lógica consiste en reemplazar directamente el plomo por otro elemento de su mismo grupo de la tabla periódica, manteniendo la carga y con propiedades químicas similares. Los dos candidatos para este rol son el germanio y el estaño. Con el primero de estos elementos, la serie de perovskitas totalmente inorgánicas CsGeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ha sido sintetizada y probada en células solares. También se han obtenido los compuestos híbridos MAGeI_3 y FAGeI_3 ($\text{FA} = \text{formamidinio}$), aunque el segundo muestra un *band gap* demasiado elevado para su uso como material fotoabsorbente. En cuanto al estaño, la perovskita MASnI_3 y su derivada $\text{MASnI}_{3-x}\text{Br}_x$ fueron sintetizadas e implementadas con éxito en células solares. Sin embargo, a pesar del esfuerzo puesto en la obtención de todos estos compuestos alternativos libres de plomo, la eficiencia alcanzada en los dispositivos solares preparados con ellos fue muy pobre en comparación con las perovskitas híbridas que sí contienen plomo en su estructura. La razón de tan escaso rendimiento se encuentra en la baja estabilidad que muestran estos compuestos. Entre los elementos del grupo 14 el efecto del par inerte de los electrones ns^2 no es tan intenso en el Ge y el Sn como en el Pb, por lo que el estado de oxidación +2 no es tan estable y la oxidación desde Ge^{2+} o Sn^{2+} a Ge^{4+} o Sn^{4+} se produce con mayor facilidad.^{60–64} Puesto que el anterior enfoque no trajo consigo las mejoras deseadas, la búsqueda de otros metales como sustitutos del plomo debe verse extendida más allá de su grupo. No obstante, a pesar de la amplia variedad de cationes divalentes que ofrece la tabla periódica, la selección se encuentra muy limitada debido a que los compuestos resultantes presentan unas deficientes propiedades optoelectrónicas, como un amplio

band gap o una mala conductividad electrónica (a causa de unos portadores de carga con una elevada masa efectiva).⁶⁵ Una solución ante esta situación consiste en recurrir a una estrategia denominada transmutación atómica, por la que dos iones Pb^{2+} son reemplazados por un catión monovalente B^+ y otro trivalente B^{3+} , conservando así la electroneutralidad del cristal.⁶⁶ Esto abre la posibilidad ante multitud de combinaciones de cationes $1+/3+$. Se trata de una metodología con un considerable éxito que ha hecho posible la obtención de nuevos materiales con características mejoradas en el campo de los absorbentes solares, siendo un ejemplo muy representativo la evolución del semiconductor ZnS hasta los tan conocidos CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$).⁶⁷ De esta manera, la fórmula química de una perovskita con plomo APbX_3 pasa a convertirse en $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{3+}\text{X}_6$ o $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, como se considerará en adelante. La estructura cristalina de estos compuestos recibe el nombre de elpasolita o perovskita doble, ya que está constituida por octaedros BX_6 y $\text{B}'\text{X}_6$ que comparten vértices y se alternan en las tres direcciones del cristal, generando una superestructura tridimensional con un ordenamiento de tipo sal de roca, como se representa en la Figura 7.^{60,68}

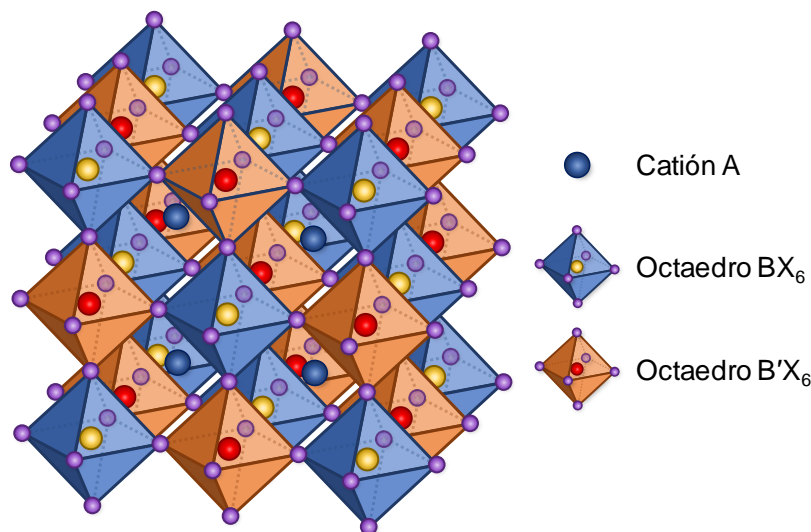


Figura 7. Representación en tres dimensiones de la red cristalina de una perovskita doble $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, en la que los octaedros con los cationes B y B' en sus centros metálicos se intercalan de forma alterna.

La principal razón para investigar esta clase de materiales usando la citada estrategia es intentar mantener las buenas propiedades optoelectrónicas de las perovskitas APbX_3 gracias a la red tridimensional de octaedros conectados a través de sus vértices, al mismo tiempo que se elimina el plomo como componente. Además, las perovskitas dobles han demostrado una estabilidad superior a la de las perovskitas convencionales basadas en plomo.⁶⁹ Entre los compuestos sintetizados como resultado de esta propuesta, el Bi^{3+} resulta ser el catión trivalente utilizado de forma más amplia debido a que presenta una configuración isoelectrónica respecto a la del Pb^{2+} ($6s^26p^0$) y a su reducida toxicidad. En cuanto al catión monovalente, este ha de tener un tamaño adecuado para lograr una coordinación octaédrica, lo que supone que Ag^+ , K^+ y Tl^+ hayan sido los más usados. Por último, el catión metálico preferentemente introducido en el lugar de A es el Cs^+ , aunque también se ha logrado la síntesis de perovskitas dobles híbridas orgánico-inorgánicas al usar el catión orgánico metilamonio. Las perovskitas dobles inorgánicas más relevantes que con este fin han sido preparadas hasta la fecha son $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$,⁷⁰ $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$,^{69,70} $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$,⁷¹ y $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$,⁷² y las híbridas orgánico-inorgánicas: $(\text{MA})_2\text{KBiCl}_6$,⁷³ $(\text{MA})_2\text{TlBiBr}_6$,⁷⁴ y $(\text{MA})_2\text{AgBiBr}_6$.⁷⁵

Habiendo despertado un creciente interés de forma reciente, estos nuevos materiales todavía tienen que demostrar estar a la altura de las extendidas perovskitas basadas en plomo. Fundamentalmente son tres los inconvenientes que lo exigen: un *band gap* más amplio (en el rango de los 2.0-3.0 eV) que el de MAPbI_3 , la perovskita empleada por excelencia,⁷⁶ un bajo coeficiente de absorción debido al carácter indirecto de las transiciones electrónicas⁷² y una alta masa efectiva de los portadores de carga derivada de la reducida dimensionalidad electrónica del material, esto es, la falta de conectividad entre orbitales atómicos que componen las bandas de valencia y conducción.⁷⁷ Asimismo, los rápidos avances logrados en el estudio y la obtención de nuevas perovskitas dobles no han estado acompañados en la misma proporción con su implementación en dispositivos solares. La causa de este desajuste se encuentra en la reducida solubilidad de los precursores de estos materiales, lo que

tiene como consecuencia una pobre calidad en las películas cristalinas obtenidas mediante métodos de deposición a partir de disoluciones.⁶⁹

Así pues, en vista de lo anterior, quizá la búsqueda de materiales alternativos deba ir más allá de la estructura típica de perovskita. Con tal fin, se van a analizar las posibilidades que brindan otras familias de compuestos que, aun basando su red cristalina en las mismas entidades octaédricas, no poseen la estructura tridimensional (3D) de perovskita considerada hasta ahora. Esto supone que, aunque los siguientes compuestos no sean estrictamente perovskitas, son denominados de esta manera por su relación con la estructura de este mineral:

- Perovskitas 2D

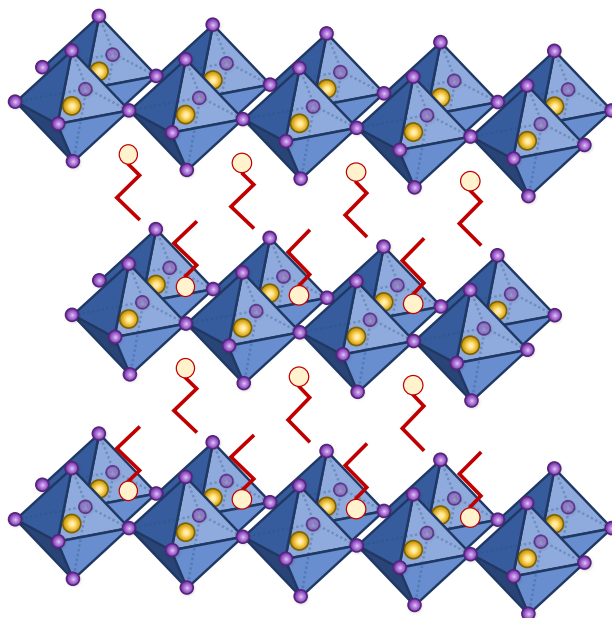


Figura 8. Representación en tres dimensiones de la estructura laminar de una perovskita 2D del tipo A_2BX_4 .

Para pasar desde una perovskita 3D a una 2D, los cationes que ocupan las posiciones de A, situadas entre octaedros BX_6 , son sustituidos por cationes orgánicos derivados de amonio y mucho más voluminosos. Esto implica que, por efectos estéricos, se produzca la desconexión entre ciertos octaedros y la estructura inicial de perovskita

quede confinada en dos dimensiones. Como resultado, se obtiene una red cristalina en la que capas inorgánicas de octaedros BX_6 que comparten vértices entre sí se alternan con capas de cationes orgánicos, como muestra la Figura 8. Aquello que mantiene la integridad del apilamiento de las capas son las interacciones de carácter electrostático que se establecen entre los octaedros inorgánicos, cargados negativamente, y la carga positiva de los grupos amonio de los cationes orgánicos. Esto supone que la composición de las capas orgánicas varíe en función de la estructura química del catión que las integra. Es decir, si este posee un solo grupo amonio, el espaciado entre láminas de octaedros estará formado por una bicapa orgánica, en la que cada catión interacciona con una lámina inorgánica. Pero si se trata de un dicatión, con dos grupos amonio, podrá interactuar simultáneamente con las capas de octaedros situadas a ambos lados, de modo que formará una monocapa. Así, la fórmula química de estos compuestos puede verse sutilmente modificada según la naturaleza del catión orgánico: A_2BX_4 cuando es un monocatión, y ABX_4 si se trata de un dicatión. Estos dos grupos de perovskitas 2D son conocidos como Ruddlesden-Popper y Dion-Jacobson, respectivamente.^{78,79} También existe una tercera posibilidad, denominada Aurivillius, en la que, en lugar de cationes orgánicos, el interlaminado entre capas de octaedros está formado por una hoja de $(Bi_2O_2)^{2+}$ con estructura de fluorita; pero este grupo no será tenido en cuenta por su naturaleza completamente inorgánica.⁸⁰ Las estructuras de estos tres tipos de perovskitas 2D aparecen recogidas en la Figura 9.

Al igual que en sus homólogas 3D, la energía del *band gap* de las perovskitas 2D viene determinada por los enlaces entre el metal y los halógenos de los octaedros, lo que significa que puede customizarse alterando la composición de aquellos.^{81,82} En cuanto a la capa orgánica, esta no afecta las propiedades electrónicas directamente. Sin embargo, el empaquetamiento de las moléculas que la integran dispone una plantilla en la que se sitúa la red de octaedros, lo que puede influir en el solapamiento entre orbitales inorgánicos.⁸³⁻⁸⁵ Asimismo, la lámina orgánica también determina otras propiedades de las perovskitas 2D,⁸¹ como su hidrofobicidad y estabilidad,^{86,87} su rigidez estructural,⁸⁸ la distancia entre capas inorgánicas^{89,90} y el

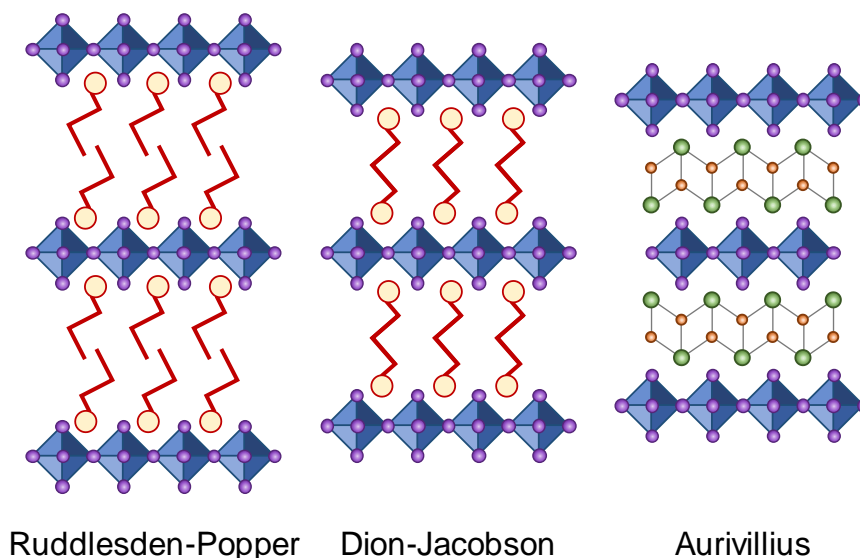


Figura 9. Estructura de las perovskitas 2D de tipo Ruddlesden-Popper, Dion-Jacobson y Aurivillius.

apantallamiento aislante que experimentan los portadores de carga, que se encuentran confinados en las láminas de octaedros.⁹¹

De entre las anteriores propiedades, la resistencia frente a la humedad que confiere a la estructura el carácter hidrofóbico de las cadenas hidrocarbonadas de los cationes orgánicos es uno de los principales atractivos de esta clase de materiales. De hecho, en términos de estabilidad ambiental, las perovskitas 2D se encuentran muy por encima de las 3D. No obstante, su capacidad de absorción no es tan buena en comparación, puesto que mientras que las perovskitas 3D tienen la capacidad para absorber radiación en una amplia región del espectro electromagnético, las 2D solo lo hacen en una estrecha franja del mismo.⁹² Como consecuencia, las células solares en que las perovskitas laminares son implementadas no alcanzan una eficiencia tan alta como aquellas preparadas con perovskitas 3D.⁷⁸ Por el contrario, la emisión de las perovskitas 2D es muy buena, lo que las convierte en excelentes candidatas para otras aplicaciones optoelectrónicas como láseres sintonizables,⁹³ diodos LED^{94,95} y fotodetectores.^{96,97} Sus sobresalientes propiedades fotoluminiscentes tienen origen en la naturaleza híbrida de su estructura. Estos sistemas poseen de forma natural múltiples pozos de potencial, o pozos cuánticos, donde las capas inorgánicas actúan

como los pozos y las capas orgánicas como las barreras. Así, cuando el material es excitado por una radiación incidente, se produce un potente confinamiento cuántico del excitón. Esto se traduce en una elevada energía de unión (del orden de cientos de meV), de manera que cuando se produce la recombinación hueco-electrón, la radiación liberada tiene una intensidad muy alta.^{78,81,98,99}

- Perovskitas multidimensionales

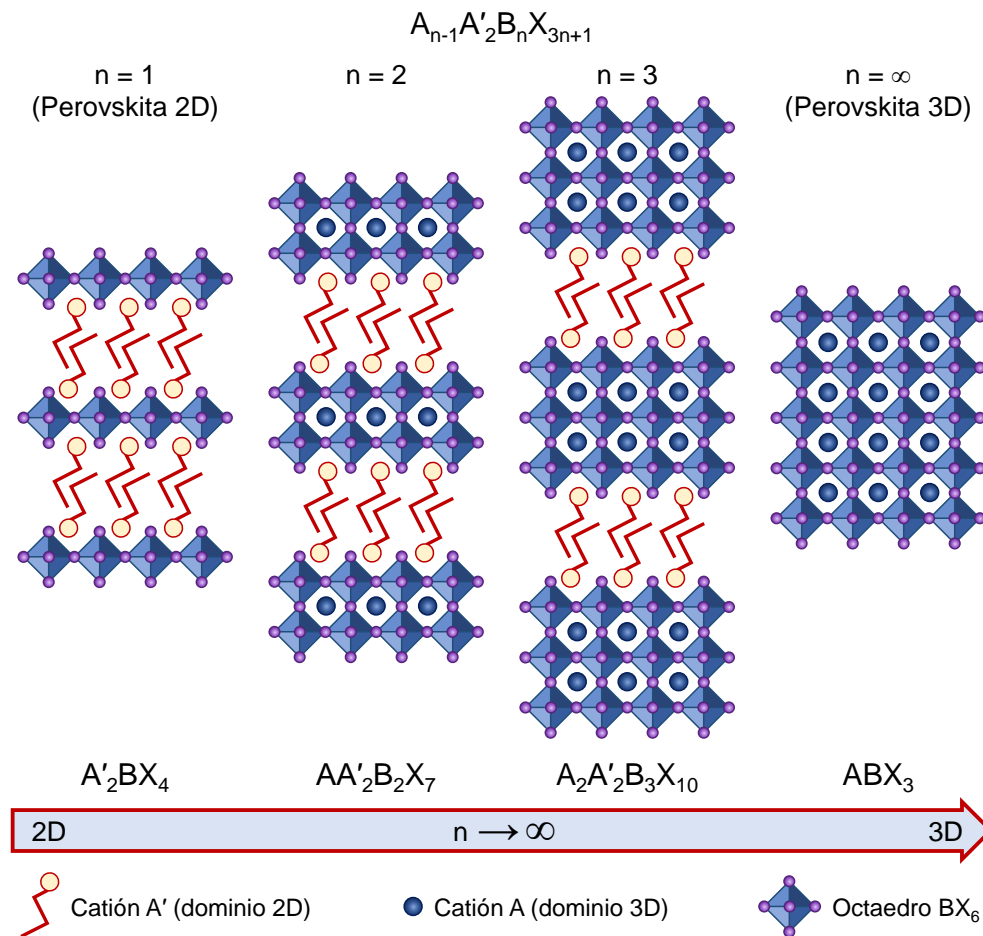


Figura 10. Representación esquemática de la evolución de la red cristalina de una perovskita híbrida orgánico-inorgánica multidimensional $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ desde la estructura de perovskita 2D hasta la de perovskita 3D.

Mientras que las perovskitas 2D no exhiben una eficiencia tan elevada como aquella de las 3D, sí que ofrecen una resistencia mucho mejor frente a los agentes ambientales, lo cual constituye uno de los puntos débiles de estas últimas. De este modo, del propósito de aunar las buenas propiedades que presentan las perovskitas 2D y 3D por separado, surge una alternativa conocida como perovskitas multidimensionales. El objetivo es combinar las estructuras de las perovskitas 2D y 3D en una misma red cristalina. Por consiguiente, estas consisten en bloques de perovskita 3D separados entre sí por grandes cationes orgánicos monovalentes basados en amonio, que constituyen las regiones de perovskita 2D. La fórmula química que describe de forma general esta clase de perovskitas es $A_{n-1}A'B_nX_{3n+1}$, en la que A es un catión pequeño (como Cs, MA o FA), A' es el catión orgánico, B es un catión metálico divalente (generalmente Pb^{2+}), X es un halogenuro (Cl, Br o I) y n es un factor que determina el espesor de las secciones inorgánicas, definido por el número de capas de octaedros BX_6 que comparten vértices. Como se representa en la Figura 10, tanto la estructura como la fórmula química coinciden con la de una perovskita 2D, A'_2BX_4 , cuando el valor de n es 1; y del mismo modo, cuando este parámetro tiende a ∞ el resultado es una perovskita 3D, ABX_3 .^{78,100}

Debido al considerable tamaño del catión orgánico A', este actúa como espaciador entre los bloques con estructura 3D. Y por su naturaleza orgánica, ofrece un aislamiento eléctrico que da lugar a la formación de pozos de potencial con excitones de altas energías de unión, tal y como sucede en las perovskitas 2D. Además, tanto las propiedades ópticas como las electrónicas de estos materiales pueden ajustarse modificando la identidad de los distintos iones que los constituyen, así como variando el valor de n, lo que da lugar a un amplio abanico de posibilidades. Esto, junto con su mejorada estabilidad respecto a la de las perovskitas 3D y su versatilidad estructural, han permitido que se hayan implementado satisfactoriamente en diversos dispositivos optoelectrónicos, como células solares,^{78,86} diodos LED^{94,101} o fotodetectores.^{96,97}

En lo relativo a su uso como material fotoactivo en células solares, el resultado global es una pérdida de eficiencia en aras de una sustancial mejora en la estabilidad de los

dispositivos. Así, los valores de eficiencia alcanzados con estos sistemas multidimensionales son aproximadamente la mitad (entorno al 11-12 %^{51,86,102,103}) de aquellos proporcionados por perovskitas 3D. De este modo, los logros obtenidos resultan alentadores, lo que sirve como motivación para seguir trabajando en esta dirección.

- Perovskitas 1D

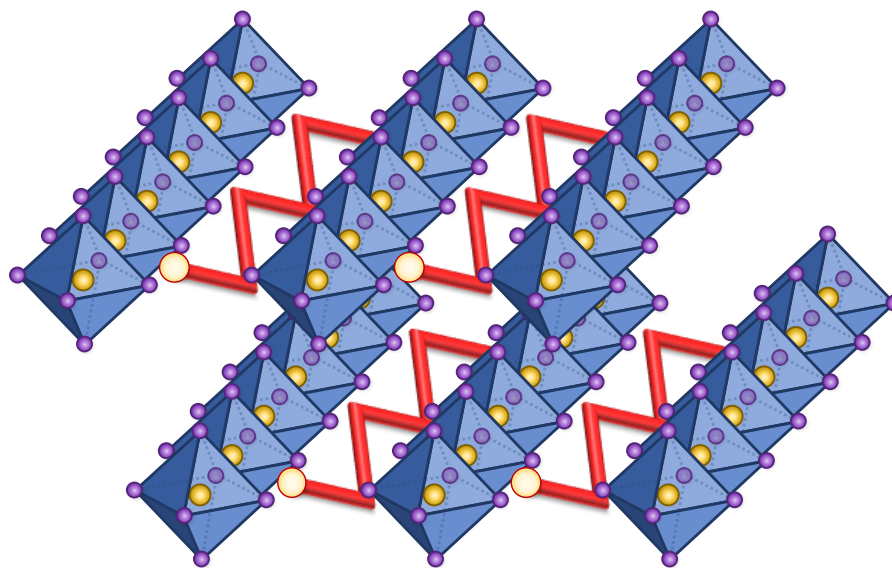


Figura 11. Representación en tres dimensiones de la red cristalina de una perovskita 1D en la que los octaedros BX_6 se unen a través de sus vértices.

Partiendo de la estructura de una perovskita 2D, si se aumentase demasiado el tamaño del catión intercalado entre los octaedros, se produciría la ruptura de algunas de las conexiones entre aquellos. Como consecuencia se obtendría una perovskita 1D, en la que la unión entre octaedros da lugar a la formación de hilos o cables, mientras que los cationes orgánicos quedan situados entre estos, como se representa de forma general en la Figura 11. En cuanto a la fórmula química de esta familia de compuestos híbridos, esta depende directamente del modo en que se conectan los octaedros BX_6 entre sí: a través de los vértices, las aristas o las caras; así como de sus posibles combinaciones (por ejemplo, formando una doble cadena). El modo en

que se unen los octaedros no solo afecta de esta manera, sino que también lo hace sobre las propiedades optoelectrónicas, concretamente el *band gap*. Se ha demostrado que, por norma general, el valor de esta energía aumenta cuando la conexión entre los octaedros tiene lugar de acuerdo con la siguiente secuencia: vértices < aristas < caras.¹⁰⁴

La naturaleza híbrida de las perovskitas 1D sumada a su particular estructura cristalina dan lugar a un fuerte confinamiento cuántico, de forma similar a como ocurre con sus análogas 2D, así como a la formación de estados excitados auto-atrapados. Estos dos fenómenos justifican que posean una emisión con un acentuado desplazamiento de Stokes y con un ancho de banda mucho más amplio que en los casos de las perovskitas 2D y 3D. Para tratar de explicar la formación de dichos estados excitados, es necesario conocer qué es un polarón. *Grosso modo*, un polarón es una cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformaciones asociado al mismo, lo que principalmente se da en cristales iónicos. La interacción entre un electrón y los iones de la red provoca una deformación en la misma, la cual se liga al electrón. Es decir, que el electrón produce una polarización local de la red cristalina, de ahí su nombre.¹⁰⁵ Así pues, un “excitón auto-atrapado” se refiere a un par electrón-hueco que se encuentra auto-atrapado como un polarón pequeño, del que se habla cuando la interacción del electrón es muy intensa y se mantiene casi todo el tiempo ligado a un ion de la red. Esto supone que haya un fuerte acoplamiento entre el excitón y la red iónica. Traduciendo esto a la emisión de estos compuestos: cuando se produce la fotoexcitación, los electrones son excitados dando lugar a excitones libres, que pueden relajarse rápidamente desde este hacia múltiples estados excitados auto-atrapados con distintas energías. La recombinación electrón-hueco desde varios mínimos de energía es lo que da lugar a una emisión tan ancha, frecuentemente de un color blanco azulado. En general, las estructuras de menor dimensionalidad poseen más grados de libertad vibracionales, lo que significa que sean más fácilmente polarizables bajo fotoexcitación. Esto fomenta la formación de estados excitados auto-atrapados y, por ende, amplía la anchura de la emisión.^{104,106,107}

En vista de sus propiedades fotofísicas, el uso que mayor interés despiertan las perovskitas híbridas 1D es como material activo en LEDs de luz blanca, donde se aprovecha la amplitud que presenta su espectro de emisión. Otras aplicaciones en las que también podrían tener cabida es en láseres y centelladores.¹⁰⁶ En cuanto a su posible implementación como capa absorbente en células solares, los resultados alcanzados no son del todo satisfactorios. De hecho, han debido ser mezcladas con otras perovskitas 3D para alcanzar una eficiencia relativamente aceptable (~14 %),¹⁰⁸ lo que al menos arroja un poco de luz ante un posible uso en esta área.

- Perovskitas 0D

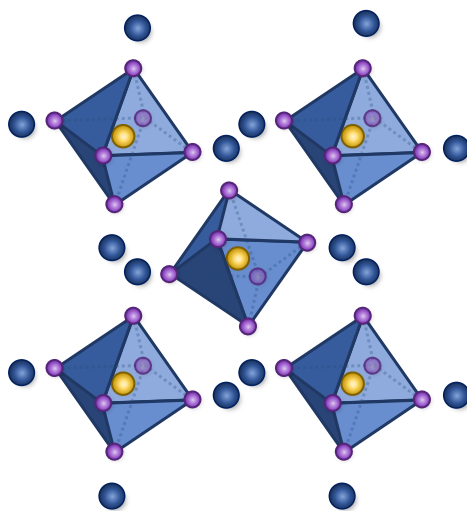


Figura 12. Representación en tres dimensiones de la red cristalina de una perovskita 0D.

En último lugar, encontramos las perovskitas con menor grado de dimensionalidad: las 0D. Lo que estructuralmente define a estos materiales es que los octaedros metal-halógeno se hallan de forma individual en la red cristalina, sin compartir vértices, totalmente aislados los unos de los otros por los cationes orgánicos. Su fórmula general es A_4BX_6 , donde A es un catión orgánico monovalente y BX_6 representa los octaedros metal-halógeno, tal y como se esquematiza en la Figura 12. Sin embargo, en este punto hay que recalcar las diferencias que existen entre las perovskitas 0D, por ejemplo $(C_4N_2H_{14}X)_4SnX_6$, y otros compuestos análogos con los que comparten

estequiometría, como el cristal inorgánico Cs_4PbBr_6 . A pesar de que ambos contienen octaedros BX_6 individuales, la estructura del último es más compacta, lo que permite unas interacciones relativamente significativas entre octaedros, dando lugar a estructuras de bandas electrónicas que involucran tanto a sus centros metálicos como a los cationes Cs^+ . Por el contrario, en $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}\text{X})_4\text{SnX}_6$ los clústeres metal-halogenuro se encuentran totalmente aislados en una matriz de cationes orgánicos de amplio *band gap*, lo que inhabilita posibles interacciones entre octaedros. Por ello, compuestos como Cs_4PbBr_6 deben ser considerados más bien como materiales cristalinos tridimensionales al uso.¹⁰⁶

La anterior distinción es importante porque para poder considerar a un material como perovskita 0D es necesario que exhiba las propiedades intrínsecas de las especies fotoactivas, es decir, los octaedros BX_6 aislados. Esto se traduce en una ancha e intensa emisión con un marcado desplazamiento de Stokes y un rendimiento cuántico cercano a la unidad. Estas características pueden explicarse en base a la reducida dimensionalidad estructural en la red cristalina. Así pues, es de esperar que el entorno de las perovskitas 0D resulte mucho más favorable para la formación de estados excitados auto-atrapados, pues no existe ninguna barrera de potencial entre el excitón libre y estos estados. Además, dado que la emisión está gobernada por los clústeres metal-halogenuro, que están aislados entre sí sin interacciones intermoleculares ni formando bandas electrónicas, el comportamiento fotofísico del material puede explicarse a partir de la teoría de orbitales moleculares. De hecho, la reorganización estructural de estados excitados moleculares es un mecanismo conocido por conllevar un largo desplazamiento de Stokes en materiales emisores de luz.¹⁰⁶

En cuanto a sus posibles aplicaciones, las similitudes que presentan sus propiedades optoelectrónicas respecto a aquellas de las perovskitas 1D suponen que sus usos más apropiados también sean los mismos.

4. Métodos de síntesis de perovskitas

La síntesis de perovskitas puede llevarse a cabo a través de múltiples métodos, lo que permite emplear unas condiciones experimentales u otras. Asimismo, la elección del procedimiento a seguir dependerá del estado físico en que se desee obtener el material para un uso posterior.

Como se ha visto, el conocimiento de la estructura cristalina de una perovskita resulta de gran importancia. La técnica instrumental que más información aporta al respecto es la difracción de rayos X, con la que resulta ideal trabajar con monocristales. Y es en este punto donde destacan los métodos basados en la precipitación de monocristales de perovskita. Esta metodología puede abordarse a través de distintos enfoques, con la consecución del mismo objetivo final.

Una estrategia muy utilizada con perovskitas híbridas se conoce como cristalización asistida por vapores de anti-solvente, que aparece resumida en la Figura 13A. Esta consiste en preparar una disolución con los precursores de la perovskita, generalmente las sales de haluro de los cationes. Los disolventes comúnmente usados son N,N-dimetilformamida (DMF), γ -butirolactona (GBL) o dimetilsulfóxido (DMSO). Esta disolución se introduce en un recipiente que contiene un disolvente en el que dichos precursores no son solubles, de ahí que reciba el nombre de anti-solvente. Un ejemplo de ello es el diclorometano (DCM). Entonces, el sistema se cierra, de manera que se favorece la difusión de los vapores del anti-solvente hacia la disolución con los precursores. La insolubilidad de ambas sales provoca la precipitación de pequeños cristales de perovskita que actúan como núcleos de cristalización, que con el paso del tiempo van aumentando de tamaño hasta formar un monocristal.¹⁰⁹

La anterior técnica puede llegar a ser algo lenta, ante lo que se presenta como otra opción la cristalización mediante temperatura inversa, que resulta más rápida y sencilla. El procedimiento, resumido en la Figura 13B, se basa en introducir la disolución que contiene a los precursores en el seno de un baño de aceite, y calentarlo

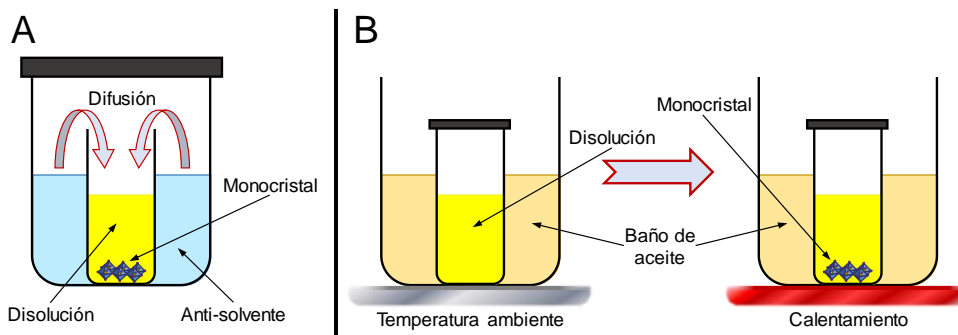


Figura 13. Esquema de los procesos de cristalización asistida por vapores de anti-solvente (A) y cristalización mediante temperatura inversa (B).

a una temperatura fija (en torno a 100 °C, dependiendo del material). El aumento de temperatura calienta la disolución, en la que tiene lugar la cristalización de la perovskita a medida que transcurre el tiempo, en apenas unas pocas horas.¹¹⁰

Un último método empleado en la obtención de perovskitas híbridas mediante precipitación es la síntesis hidrotermal. Esta consiste en mezclar en un vial cerrado los precursores del material, que en esta ocasión son la sal de acetato del catión metálico y una disolución de la amina, junto con el ácido halogenhídrico que corresponda en función del anión con el que se desee construir el cristal. El recipiente se introduce en el interior de un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón, y se calienta a unos 150 °C durante varias horas, entre 1 y 12. Finalmente, se extrae y se deja enfriar de forma natural a temperatura ambiente.³⁸

A pesar del éxito de las anteriores estrategias, todas ellas comparten el problema que supone el uso de disolventes orgánicos en lo relativo a la generación de residuos. Con el fin de eliminar dicho inconveniente se presenta la siguiente vía alternativa para la síntesis de cristales de perovskita. Esta se basa en reacciones de carácter mecanoquímico, las cuales tienen lugar en estado sólido en lugar de en el seno de un disolvente. Por ello este proceso es conocido con el nombre de mecanosíntesis. Su fundamento, mostrado en la Figura 14, consiste en la molienda de los precursores de la perovskita en un molino ciclónico con la ayuda de unas esferas inertes. Tanto el interior de la cámara de reacción como las esferas están fabricados en acero

inoxidable. Además de la eliminación del uso de disolventes, otra ventaja que este método presenta es la reducción del tiempo de reacción, ya que una correcta molienda puede conseguirse en menos de una hora. En comparación con los procesos basados en la precipitación, la mecano-síntesis de perovskitas proporciona polvos policristalinos en lugar de monocristales. Se puede tener un cierto control relativo sobre los tamaños de los cristales obtenidos modificando las condiciones experimentales, como el tiempo o la velocidad (rpm) de la molienda. Este método ha demostrado, a diferencia de otros, ser apto para la síntesis de perovskitas tanto híbridas orgánico-inorgánicas como completamente inorgánicas.¹¹¹⁻¹¹³

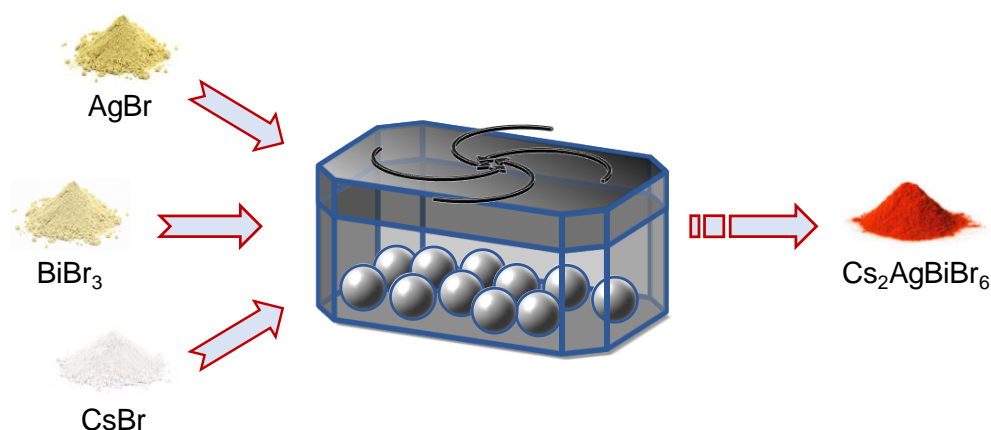


Figura 14. Ejemplo del proceso de mecano-síntesis de la perovskita doble $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$.

A la hora de implementar una perovskita en un dispositivo optoelectrónico, los anteriores procedimientos de síntesis resultan inadecuados porque el estado físico ideal para su construcción no es el de monocristal o polvo policristalino, sino el de película delgada. La técnica más extensamente empleada para tal fin es la de *spin coating*, ya que permite la obtención de finas capas de perovskita sobre un sustrato plano. El proceso, que se recoge en la Figura 15, consiste en depositar unas gotas de la disolución que contiene los precursores de la perovskita sobre el sustrato hasta cubrir su superficie. A continuación, dicho sustrato, que se encuentra anclado mediante vacío, se hace girar a gran velocidad consiguiendo la dispersión de la

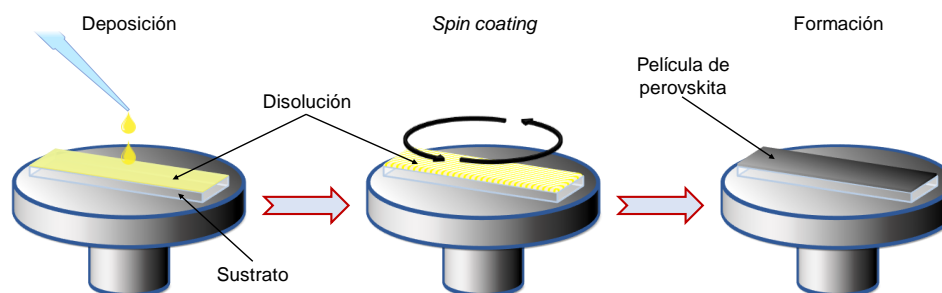


Figura 15. Esquema del proceso de deposición de una perovskita como película delgada mediante *spin coating*.

disolución hasta obtener una delgada película. En ocasiones es necesario someter posteriormente al sustrato ante un corto calentamiento para favorecer la formación de la perovskita. El material del sustrato puede ser sencillo, como vidrio o cuarzo, o bien más complejo, como el óxido de indio y estaño (ITO) o el óxido de estaño dopado con flúor (FTO).^{114–118}

Por último, y meramente a título informativo, también existen otros métodos para la fabricación y obtención de perovskitas, entre los que podemos encontrar: *dip coating* (el recubrimiento del sustrato se consigue sumergiéndolo en la disolución),¹¹⁹ deposición a ultra alto vacío (ver Figura 16A),¹²⁰ *inkjet printing* (ideal para grandes superficies),¹²¹ reacción en estado sólido (ver Figura 16B),¹²² la síntesis dirigida por molde¹²³ o la síntesis asistida por polímero.¹²⁴

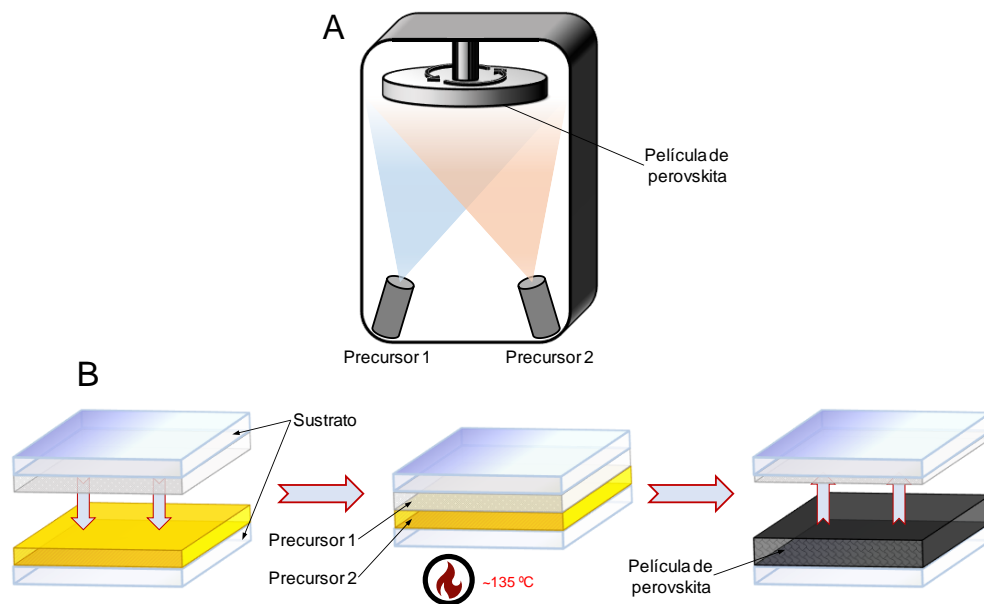


Figura 16. Esquemas de los métodos de síntesis de perovskitas mediante deposición a ultra alto vacío (A) y reacción en estado sólido (B).

5. Diacetilenos: propiedades, polimerización y aplicaciones

Los diacetilenos constituyen una familia de compuestos químicos que se caracterizan por poseer una cadena alifática que contiene dos triples enlaces conjugados entre átomos de carbono, como muestra la Figura 17. Estos enlaces constituyen el “núcleo” de la molécula, puesto que las cadenas laterales R y R' pueden contener cualquier grupo funcional y no se encuentran limitadas en cuanto a su longitud. Esto significa que el butadiino, o diacetileno, constituye el diacetileno más simple.

El atractivo que esta clase de compuestos suscita reside en que pueden ser utilizados como base para la obtención de sistemas π -conjugados. Así, a partir de los diacetilenos pueden prepararse compuestos insaturados como eninos, butadienos, poliinos o polidiacetilenos. Debido al interés en estos compuestos, en la década de los 50 comenzaron a investigarse rutas sintéticas que llevasen hasta la obtención de diacetilenos. Entre los estudios que se derivaron de dicha búsqueda, W. Chodkiewicz

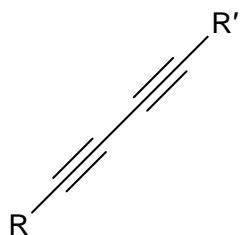


Figura 17. Estructura química general de un diacetileno.

consiguió con éxito establecer la interacción entre un haloacetileno e hipobromito de sodio, dando como resultado la producción de compuestos con un grupo diacetileno terminal.¹²⁵ Este método de síntesis recibió tanta aceptación que, de hecho, en la actualidad se considera como la vía más adecuada para la preparación de diacetilenos disustituidos.

De entre los sistemas anteriormente citados que pueden prepararse a partir de diacetilenos, los polidiacetilenos resultan ser los más interesantes gracias a sus propiedades optoelectrónicas, que les permiten tener aplicaciones en un amplio abanico de áreas. Su síntesis se basa en la reacción de polimerización que se da entre las unidades de diacetileno, la cual fue detectada por primera vez por G. Wegner.^{126,127} La polimerización transcurre mediante una reacción de adición 1-4 con la participación de especies radicáticas. El resultado es el establecimiento del enlace entre los carbonos 1 y 4 de cada par de diacetilenos adyacentes, dando lugar a la formación de una cadena eno-ino completamente conjugada, como se representa en la Figura 18. De manera general, para que esta polimerización pueda tener lugar

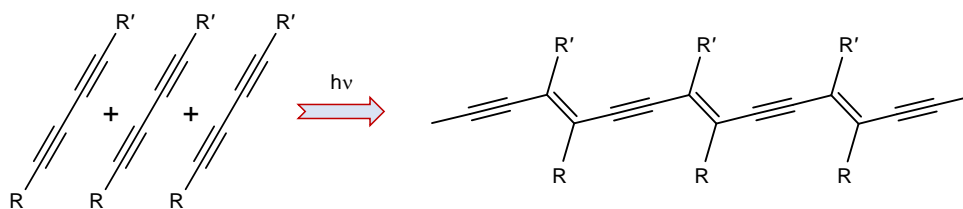


Figura 18. Esquema de la reacción de polimerización iniciada mediante la irradiación con luz UV entre monómeros de diacetileno.

en cristales de diacetilenos en estado sólido, se requiere que la distancia entre las entidades monoméricas sea de aproximadamente 5 Å, y además, que se encuentren apiladas en una disposición inclinada, con un ángulo de unos 45°. ¹²⁷ Asimismo, debe superarse una barrera de energía para que la reacción de polimerización se desencadene, lo que habitualmente se consigue a través de la irradiación de los monómeros con luz UV. Un efecto macroscópico que la reacción tiene sobre el sistema polimerizado es una alteración de su coloración, que pasa de incoloro (cuando los diacetilenos se encuentran como monómeros) a azul (una vez se ha formado el polímero). Este hecho puede atribuirse a los cambios conformacionales que experimentan los átomos de carbono 1 y 4 de los diacetilenos cuando se enlazan entre sí para construir el entramado macromolecular.

El color azul puede explicarse en base al alto grado de conjugación electrónica presente en el esqueleto hidrocarbonado del polímero, lo que implica que los polidiacetilenos absorban radiación en el espectro visible mediante la transición electrónica π - π^* . No obstante, este color azul puede convertirse en rojo, en una segunda transición cromática, lo que hace de los polidiacetilenos unos sistemas realmente atractivos. Este fenómeno tiene lugar cuando el polímero es expuesto ante algún estímulo externo, como por ejemplo: cambios en la temperatura o el pH del medio, ^{128,129} estrés mecánico, ^{130,131} la presencia de disolventes orgánicos ¹³² o especies anfifílicas, ¹³³ o la interacción con biorreceptores. ¹³⁴ En cuanto al mecanismo que explica el origen de este cambio, este ha sido objeto de debate durante largo tiempo, y numerosas investigaciones fueron desarrolladas tras la búsqueda de respuestas. Una de las hipótesis más recurrentes respaldaba la idea de una transición entre formas resonantes: desde la estructura eno-ino hasta otra basada en el butatrieno. Sin embargo, la explicación más comúnmente aceptada apunta hacia cambios significativos en el empaquetamiento y ordenamiento de las cadenas laterales, como se representa en la Figura 19. Estos repercuten en el esqueleto hidrocarbonado del polímero, induciendo una estructura con una menor coplanaridad. En este estado, se produce un descenso del grado de solapamiento entre los orbitales p de la columna vertebral eno-ino del polímero. Y esto se traduce

en una disminución de la longitud efectiva de la conjugación electrónica, la cual se encuentra directamente relacionada con la longitud de onda a la que se produce la transición $\pi\text{-}\pi^*$. Por ello, cuando los polidiacetilenos presentan la conformación plana, su máximo de absorción se encuentra aproximadamente a 640 nm, mostrándose de color azul al ojo humano. Del mismo modo, al encontrarse en la conformación alejada de la planaridad, el máximo de absorción se desplaza hacia los 540 nm, presentando así una coloración roja ante nuestros ojos.^{135–139}

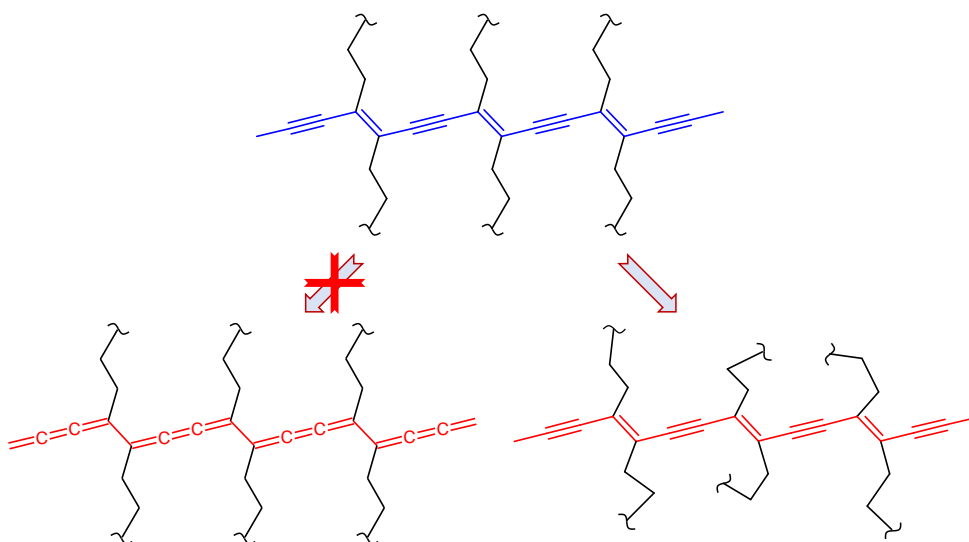


Figura 19. Esquema de los mecanismos propuestos para explicar la transición cromática de azul a rojo de los polidiacetilenos: uno descartado (izquierda) y otro aceptado (derecha).

Sin embargo, en la mayoría de los sistemas formados por polidiacetilenos puros o mixtos la transición cromática desde la fase azul a la roja es irreversible. Esto quiere decir que, una vez eliminado el estímulo externo que causaba el cambio de coloración, el sistema no vuelve a su estado inicial. Por tanto, buena parte de las investigaciones en este contexto se han centrado en la búsqueda de sistemas poliméricos con diacetilenos, como componente único o junto a otros, en los que el anterior cambio cromático sea reversible y estable, con el fin de ampliar la aplicabilidad de los sensores basados en estos compuestos.¹⁴⁰ Así, en el transcurso

de estas investigaciones se encontró que para alcanzar la reversibilidad cromática es necesaria la existencia de fuertes interacciones de carácter atractivo entre los grupos funcionales presentes en las cadenas laterales del polímero. Esto, además, repercute en un aumento de la estabilidad térmica de los polidiacetilenos frente a ciclos de calentamiento-enfriamiento.^{141,142}

Las propiedades optoelectrónicas de los polidiacetilenos, entre las que destacan una alta susceptibilidad en óptica no lineal y una respuesta óptica muy rápida, junto con un cambio cromático que puede ser detectado a simple vista, han permitido que estos sistemas sean utilizados como componente activo en distintos tipos de sensores. El principio ante el que responde cada uno de ellos dependerá del estímulo que propicia el cambio de azul a rojo en el polímero. De esta manera, los sensores basados en diacetilenos pueden basarse en:

- Termocromismo. La transición cromática del polímero se debe a un cambio de temperatura. Como ejemplo, esto ha sido empleado para desarrollar un sistema capaz de validar la autenticidad del papel moneda. Su mecanismo se basa en la impregnación del papel en una solución de diacetilenos, que al iluminarse posteriormente con radiación UV polimerizan, y al calentarse experimentan el cambio de color azul a rojo.¹⁴³
- Mecanocromismo. El cambio de color es provocado por un estrés mecánico, como una presión externa. Un ejemplo es el estudio de esta transición cuando una película formada por una tricapa de polidiacetilenos entra en contacto con la punta de las sondas de AFM (microscopía de fuerza atómica) y NSOM (microscopía óptica de barrido de campo cercano).¹³⁰
- Solvatocromismo. El cambio de azul a rojo en el polidiacetileno se debe a las interacciones que establece con un compuesto orgánico. Además, la intensidad de la transición cromática depende de las estructuras químicas del compuesto en cuestión y de las cadenas laterales presentes en el polímero. Todo esto ha sido aprovechado para la detección de multitud de compuestos orgánicos volátiles mediante la

exposición de varios tipos de polidiacetilenos ante los vapores de dichos compuestos.¹⁴⁴

- Afinocromismo. En este caso, los diacetilenos que integran el polímero están enlazados a un determinado biorreceptor que responde ante una biomolécula específica, de modo que cuando se establece la interacción entre ambos se desencadena el cambio de color en el polímero. Las posibilidades que esto brinda a los polidiacetilenos como biosensores son muy amplias, ya que pueden enlazarse a compuestos de todo tipo, como carbohidratos, lípidos, proteínas, ácidos nucleicos o incluso otras moléculas como vitaminas o neurotransmisores.¹⁴⁵

La versatilidad de los polidiacetilenos en lo relativo a aplicaciones también puede extenderse en cuanto a las formas en que pueden ser obtenidos: monocristales,¹⁴⁶ liposomas en disolución,¹⁴⁷ monocapas¹⁴⁸ y multicapas,¹⁴⁹ tanto autoensambladas¹⁵⁰ como de Langmuir.¹⁵¹ Estas últimas se caracterizan en particular por necesitar del uso de una balanza de Langmuir para su ensamblaje.

6. Monocapas de Langmuir

La balanza de Langmuir es un sistema que ha sido utilizado tradicionalmente de manera muy amplia en el estudio de monocapas sobre superficies líquidas, permitiendo la medida de la tensión superficial de diversas sustancias, la descripción de las interacciones intermoleculares que se establecen entre moléculas con carácter anfifílico, también conocidas como surfactantes, o la determinación del área que ocupan estas moléculas.

El estudio de monocapas moleculares en la interfase aire-agua se remonta hasta el s. XVIII con B. Franklin,¹⁵² y posteriormente al s. XIX con A. Pockels.¹⁵³ Aunque fueron muchos los que continuaron el trabajo de Pockels, el más destacado entre ellos fue I. Langmuir, que desarrolló su propio método experimental, dando lugar a la balanza que ahora lleva su nombre.¹⁵⁴

Dado que estas monocapas se ensamblan en la interfase aire-agua, el rasgo más importante que debe poseer una molécula para poder formar una de ellas es una naturaleza anfifílica. Desde el punto de vista estructural, esto significa que la molécula debe contener una región polar, hidrofílica, y otra apolar, hidrofóbica. Generalmente, el rol de la parte polar es desempeñado por grupos carboxilo, alcoholes o aminas, mientras que el fragmento apolar suele estar constituido por cadenas alifáticas. El grupo hidrofílico debe tener una buena atracción hacia la sustancia que compone la subfase, normalmente agua, con el fin de que se mantenga unido a la superficie, evitando así el apilamiento entre moléculas. En cuanto a la parte apolar, la cadena alifática ha de ser lo suficientemente larga como para hacer a la molécula insoluble en la subfase acuosa. Así, del resultado de las interacciones de ambas partes del surfactante con la subfase se forma la monocapa, donde las moléculas que la integran se encuentran con el grupo polar orientado hacia la parte líquida de la interfase, y la cadena hidrofóbica situada hacia arriba, en dirección al aire.¹⁵⁵

Cuando un soluto se disuelve o dispersa en otra sustancia, como ocurre en la formación de una monocapa en la interfase aire-agua, se origina una disminución de la tensión superficial. A la diferencia entre la tensión superficial original del líquido puro y la nueva se la conoce como presión superficial. Si en una monocapa se reduce el espacio que tienen disponible las moléculas que la forman, tendrá lugar la aparición de ciertas fuerzas de repulsión entre ellas, modificando así la presión superficial. Y esto es justamente lo que permite una balanza de Langmuir: conocer la presión superficial de la monocapa que contiene a medida que se va reduciendo el área disponible por molécula, lo que se denomina como isoterma presión superficial-área.¹⁵⁶

Normalmente, las isotermas presión superficial-área presentan 4 regiones, que corresponden a las fases principales que pueden encontrarse en una monocapa, aunque no siempre son distinguibles. Según aumenta la presión superficial, estas fases son:¹⁵⁷

- Fase gaseosa, *G*. También es conocida como gas bidimensional. Se caracteriza por presentar unos valores de presión superficial bajos, lo que permite que las moléculas se encuentren muy separadas entre sí, con unas interacciones intermoleculares mínimas.
- Fase de líquido expandido, *Le* o *L₁*. Es característica de moléculas que presentan algún tipo de impedimento en su empaquetamiento, o bien, unas atracciones entre cadenas apolares muy débiles. La presión superficial aumenta ligeramente dando lugar a una fase líquida muy compresible.
- Fase de líquido condensado, *Lc* o *L₂*. Al aumentar más la presión superficial, las moléculas de la monocapa se encuentran más cerca entre sí, lo que implica que formen una estructura más compacta, puesto que ya comienzan a colocarse buscando minimizar su energía. Su estructura no se encuentra claramente definida, ya que hay modelos que la presentan como una fase algo desordenada, similar a un líquido; mientras que otros la describen como una estructura más compacta y próxima a un sólido, en la que las moléculas están levemente inclinadas respecto a la perpendicular.
- Fase sólida, *S*. Esta fase corresponde a la región de la isoterma con valores más elevados de presión superficial. En ella, la estructura se encuentra totalmente compactada y las moléculas presentan un ordenamiento máximo. El grupo hidrofílico de la molécula está en contacto con la superficie acuosa, mientras que las cadenas hidrofóbicas se sitúan de manera perpendicular a la interfase. Esto supone que, en este estado, el área por molécula solo dependa de la cabeza polar del anfifílico, y no de la longitud de la región apolar. Si se continuase comprimiendo la monocapa, se terminaría por alcanzar la presión de colapso, a partir de la cual el sistema deja de ser estable.

De manera habitual, es necesario trasladar a un sustrato o soporte sólido los sistemas ensamblados en la balanza de Langmuir para poder estudiarlos y analizarlos a mediante otras técnicas. Con tal fin, Langmuir desarrolló junto a sus colaboradores K. Blodgett y V. Schaefer dos técnicas que permiten la transferencia de monocapas

a un sustrato. De hecho, los nombres con los que actualmente se conocen se deben a ellos: Langmuir-Blodgett (LB)¹⁵⁸ y Langmuir-Schaefer (LS).¹⁵⁹ Lo que diferencia un procedimiento de otro es la forma en que el sustrato entra en contacto con la interfase aire-agua (ver Figura 20): en LB se hace perpendicularmente, y en LS, de forma paralela.

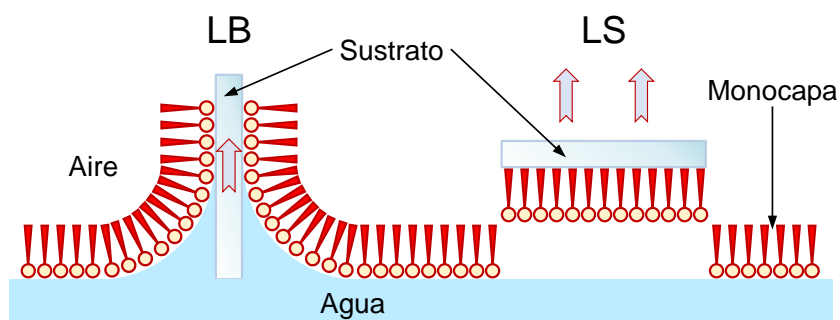


Figura 20. Métodos de transferencia de una monocapa de Langmuir desde la interfase aire-agua hasta un sustrato sólido: Langmuir-Blodgett (izquierda) y Langmuir-Schaefer (derecha).

Bibliografía

1. Green, M. A.; Ho-Baillie, A. Perovskite solar cells: the birth of a new era in photovoltaics. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (4), 822–830.
2. Rose, G. Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals. *Ann. der Phys. und Chemie* **1839**, 124 (12), 551–573.
3. M. De Graef and M. E. McHenry. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*; 2007.
4. Hu, K.-L.; Kurmoo, M.; Wang, Z.; Gao, S. Metal-organic perovskites: synthesis, structures, and magnetic properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn}$; $\text{C}(\text{NH}_2)_3 = \text{guanidinium}$). *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (44), 12050–12064.
5. Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Burton, L. A.; Walsh, A. Assessment of polyanion (BF_4^- and PF_6^-) substitutions in hybrid halide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (17), 9067–9070.
6. Jiang, Q.; Rebollar, D.; Gong, J.; Piacentino, E. L.; Zheng, C.; Xu, T. Pseudohalide-induced moisture tolerance in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}$ thin films. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (26), 7617–7620.
7. Hoefler, S. F.; Trimmel, G.; Rath, T. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications: a review. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2017**, 148 (5), 795–826.
8. Mitzi, D. B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 1–121.
9. Park, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater. Today* **2015**, 18 (2), 65–72.
10. Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (7), 4548–4556.
11. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **1926**, 14 (21), 477–485.
12. Schneemeyer, L. F.; Thomas, J. K.; Siegrist, T.; Batlogg, B.; Rupp, L. W.;

- Opila, R. L.; Cava, R. J.; Murphy, D. W. Growth and structural characterization of superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ single crystals. *Nature* **1988**, 335 (6189), 421–423.
13. Scaife, D. E.; Weller, P. F.; Fisher, W. G. Crystal preparation and properties of cesium tin(II) trihalides. *J. Solid State Chem.* **1974**, 9 (3), 308–314.
14. Wyckoff, R. *Crystal Structures - Volume 2: Inorganic Compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3* , 2nd ed.; Interscience Publishers: New York, 1964.
15. Shirane, G.; Danner, H.; Pepinsky, R. Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO_3 . *Phys. Rev.* **1957**, 105 (3), 856–860.
16. Kay, H. F.; Bailey, P. C. Structure and properties of CaTiO_3 . *Acta Crystallogr.* **2002**, 10 (3), 219–226.
17. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, 28 (11), 3384–3392.
18. Megaw, H. D. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5 (6), 739–749.
19. Glazer, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1975**, 31 (6), 756–762.
20. Woodward, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, 53 (1), 32–43.
21. Woodward, P. M. Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1997**, 53 (1), 44–66.
22. Uchino, K. Glory of piezoelectric perovskites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, 16 (4), 046001.
23. Amorín, H.; Alguero, M.; Del Campo, R.; Vila, E.; Ramos, P.; Dollé, M.; Romaguera-Barcelay, Y.; De La Cruz, J. P.; Castro, A. High-sensitivity piezoelectric perovskites for magnetoelectric composites. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, 16 (1), 016001.
24. Kim, H. W.; Priya, S.; Uchino, K.; Newnham, R. E. Piezoelectric energy harvesting under high pre-stressed cyclic vibrations. *J. Electroceramics*

- 2005**, *15* (1), 27–34.
25. Zhang, W.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. Metal halide perovskites for energy applications. *Nat. Energy* **2016**, *1* (6), 16048.
 26. Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (5), 391–402.
 27. Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
 28. Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (5), 391–402.
 29. Miller, O. D.; Yablonovitch, E.; Kurtz, S. R. Strong internal and external luminescence as solar cells approach the Shockley-Queisser limit. *IEEE J. Photovoltaics* **2012**, *2* (3), 303–311.
 30. Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32* (3), 510–519.
 31. Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (11), 3028–3030.
 32. Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.
 33. Cho, H.; Jeong, S.-H.; Park, M.-H.; Kim, Y.-H.; Wolf, C.; Lee, C.-L.; Heo, J. H.; Sadhanala, A.; Myoung, N.; Yoo, S.; et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes. *Science* (80-.). **2015**, *350* (6265), 1222–1225.
 34. Winter, M.; Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4245–4270.
 35. Luo, J.; Im, J.-H.; Mayer, M. T.; Schreier, M.; Nazeeruddin, M. K.; Park, N.-

- G.; Tilley, S. D.; Fan, H. J.; Gratzel, M. Water photolysis at 12.3 % efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science* (80-.). **2014**, *345* (6204), 1593–1596.
36. Islam, M. S.; Fisher, C. A. J. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 185–204.
37. Lu, Y.; Wang, L.; Cheng, J.; Goodenough, J. B. Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (52), 6544.
38. Xia, H.-R.; Sun, W.-T.; Peng, L.-M. Hydrothermal synthesis of organometal halide perovskites for Li-ion batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (72), 13787–13790.
39. Ahmad, S.; George, C.; Beesley, D. J.; Baumberg, J. J.; De Volder, M. Photo-rechargeable organo-halide perovskite batteries. *Nano Lett.* **2018**, *18* (3), 1856–1862.
40. Beilsten-Edmands, J.; Eperon, G. E.; Johnson, R. D.; Snaith, H. J.; Radaelli, P. G. Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-based photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (17), 173502.
41. Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1893**, *3* (1), 195–210.
42. Møller, C. K. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature* **1958**, *182* (4647), 1436–1436.
43. Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung. B, J. Chem. Sci.* **1978**, *33* (August), 1443–1445.
44. Weber, D. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x = 0-3$), a Sn(II)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, *33* (8), 862–865.
45. Mitzi, D. B.; Wang, S.; Feild, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M. Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite

- sheets. *Science* (80-.). **1995**, 267 (5203), 1473–1476.
46. Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog. *Chem. Sci.* **2014**, 5 (12), 4712–4715.
47. Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (7), 4558–4596.
48. Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. An extended tolerance factor approach for organic-inorganic perovskites. *Chem. Sci.* **2015**, 6 (6), 3430–3433.
49. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (17), 6050–6051.
50. Jodłowski, A. D.; Roldán-Carmona, C.; Grancini, G.; Salado, M.; Ralaifarisoa, M.; Ahmad, S.; Koch, N.; Camacho, L.; de Miguel, G.; Nazeeruddin, M. K. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19 % efficient solar cells. *Nat. Energy* **2017**, 2 (12), 972–979.
51. Krishna, A.; Gottis, S.; Nazeeruddin, M. K.; Sauvage, F. Mixed dimensional 2D/3D hybrid perovskite absorbers: the future of perovskite solar cells? *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29 (8), 1806482.
52. Jung, K.; Lee, J.; Im, C.; Do, J.; Kim, J.; Chae, W.-S.; Lee, M.-J. Highly efficient amorphous Zn_2SnO_4 electron-selective layers yielding over 20 % efficiency in FAMAPbI₃-based planar solar cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (10), 2410–2417.
53. Yusoff, A. R. B. M.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K. Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 258–294.
54. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy* **2016**, 130, 139–147.
55. Wang, Z.; Shi, Z.; Li, T.; Chen, Y.; Huang, W. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion. *Angew.*

- Chemie Int. Ed.* **2017**, 56 (5), 1190–1212.
56. Shi, Z.; Jayatissa, A. Perovskites-based solar cells: a review of recent progress, materials and processing methods. *Materials (Basel)*. **2018**, 11 (5), 729.
57. Hailegnaw, B.; Kirmayer, S.; Edri, E.; Hodes, G.; Cahen, D. Rain on methylammonium lead iodide based perovskites: possible environmental effects of perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6 (9), 1543–1547.
58. Aristidou, N.; Sánchez-Molina, I.; Chotchuangchutchaval, T.; Brown, M.; Martinez, L.; Rath, T.; Haque, S. A. The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (28), 8208–8212.
59. Babayigit, A.; Ethirajan, A.; Muller, M.; Conings, B. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **2016**, 15 (3), 247–251.
60. Jodłowski, A.; Rodríguez-Padrón, D.; Luque, R.; de Miguel, G. Alternative perovskites for photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (21), 1703120.
61. Krishnamoorthy, T.; Ding, H.; Yan, C.; Leong, W. L.; Baikie, T.; Zhang, Z.; Sherburne, M.; Li, S.; Asta, M.; Mathews, N.; et al. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (47), 23829–23832.
62. Chen, L.-J. Synthesis and optical properties of lead-free cesium germanium halide perovskite quantum rods. *RSC Adv.* **2018**, 8 (33), 18396–18399.
63. Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.-A.; Sadhanala, A.; Eperon, G. E.; Pathak, S. K.; Johnston, M. B.; et al. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (9), 3061–3068.
64. Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat. Photonics* **2014**, 8 (6), 489–494.
65. Filip, M. R.; Giustino, F. Computational screening of homovalent lead substitution in organic-inorganic halide perovskites. *J. Phys. Chem. C* **2016**,

120 (1), 166–173.

66. Zhao, X.-G.; Yang, J.-H.; Fu, Y.; Yang, D.; Xu, Q.; Yu, L.; Wei, S.-H.; Zhang, L. Design of lead-free inorganic halide perovskites for solar cells via cation-transmutation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (7), 2630–2638.
67. Chen, S.; Gong, X. G.; Walsh, A.; Wei, S.-H. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (16), 165211.
68. Slavney, A. H.; Smaha, R. W.; Smith, I. C.; Jaffe, A.; Umeyama, D.; Karunadasa, H. I. Chemical approaches to addressing the instability and toxicity of lead-halide perovskite absorbers. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (1), 46–55.
69. Greul, E.; Petrus, M. L.; Binek, A.; Docampo, P.; Bein, T. Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (37), 19972–19981.
70. McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1348–1354.
71. Volonakis, G.; Haghighirad, A. A.; Milot, R. L.; Sio, W. H.; Filip, M. R.; Wenger, B.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Cs₂InAgCl₆: a new lead-free halide double perovskite with direct band gap. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (4), 772–778.
72. Tran, T. T.; Panella, J. R.; Chamorro, J. R.; Morey, J. R.; McQueen, T. M. Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites. *Mater. Horizons* **2017**, *4* (4), 688–693.
73. Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Xie, F.; Kieslich, G.; Evans, D. M.; Carpenter, M. A.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic-organic double perovskite (MA)₂KBiCl₆ (MA = methylammonium). *Mater. Horizons* **2016**, *3* (4), 328–332.

74. Deng, Z.; Wei, F.; Sun, S.; Kieslich, G.; Cheetham, A. K.; Bristowe, P. D. Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational-experimental approach. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (31), 12025–12029.
75. Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Zhang, F.; Evans, D. M.; Kieslich, G.; Tominaka, S.; Carpenter, M. A.; Zhang, J.; Bristowe, P. D.; et al. Synthesis and properties of a lead-free hybrid double perovskite: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiBr}_6$. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (3), 1089–1094.
76. Du, K.; Meng, W.; Wang, X.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Bandgap engineering of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ through trivalent metal alloying. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (28), 8158–8162.
77. Xiao, Z.; Meng, W.; Wang, J.; Mitzi, D. B.; Yan, Y. Searching for promising new perovskite-based photovoltaic absorbers: the importance of electronic dimensionality. *Mater. Horizons* **2017**, *4* (2), 206–216.
78. Cao, D. H.; Stoumpos, C. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Kanatzidis, M. G. 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (24), 7843–7850.
79. Ahmad, S.; Fu, P.; Yu, S.; Yang, Q.; Liu, X.; Wang, X.; Wang, X.; Guo, X.; Li, C. Dion-Jacobson phase 2D layered perovskites for solar cells with ultrahigh stability. *Joule* **2019**, *3* (3), 794–806.
80. Huang, K.; Goodenough, J. B. *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*; 2008.
81. Mauck, C. M.; Tisdale, W. A. Excitons in 2D organic-inorganic halide perovskites. *Trends Chem.* **2019**, *1* (4), 380–393.
82. Dou, L.; Wong, A. B.; Yu, Y.; Lai, M.; Kornienko, N.; Eaton, S. W.; Fu, A.; Bischak, C. G.; Ma, J.; Ding, T.; et al. Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science* (80-.). **2015**, *349* (6255), 1518–1521.
83. Mao, L.; Wu, Y.; Stoumpos, C. C.; Wasielewski, M. R.; Kanatzidis, M. G. White-light emission and structural distortion in new corrugated two-

- dimensional lead bromide perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (14), 5210–5215.
84. Dohner, E. R.; Jaffe, A.; Bradshaw, L. R.; Karunadasa, H. I. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (38), 13154–13157.
85. Kamminga, M. E.; de Wijs, G. A.; Havenith, R. W. A.; Blake, G. R.; Palstra, T. T. M. The role of connectivity on electronic properties of lead iodide perovskite-derived compounds. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8408–8414.
86. Tsai, H.; Nie, W.; Blancon, J.-C.; Stoumpos, C. C.; Asadpour, R.; Harutyunyan, B.; Neukirch, A. J.; Verduzco, R.; Crochet, J. J.; Tretiak, S.; et al. High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells. *Nature* **2016**, *536* (7616), 312–316.
87. Smith, I. C.; Hoke, E. T.; Solis-Ibarra, D.; McGehee, M. D.; Karunadasa, H. I. A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53* (42), 11232–11235.
88. Du, K.; Tu, Q.; Zhang, X.; Han, Q.; Liu, J.; Zauscher, S.; Mitzi, D. B. Two-dimensional lead(II) halide-based hybrid perovskites templated by acene alkylamines: crystal structures, optical properties, and piezoelectricity. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (15), 9291–9302.
89. Billing, D. G.; Lemmerer, A. Synthesis, characterization and phase transitions in the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids $[(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4]$, $n = 4, 5$ and 6 . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2007**, *63* (5), 735–747.
90. Lemmerer, A.; Billing, D. G. Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic-organic layered perovskite-type hybrids $[(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4]$, $n = 7, 8, 9$ and 10 . *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (4), 1146–1157.
91. Passarelli, J. V.; Fairfield, D. J.; Sather, N. A.; Hendricks, M. P.; Sai, H.; Stern, C. L.; Stupp, S. I. Enhanced out-of-plane conductivity and photovoltaic performance in $n = 1$ layered perovskites through organic cation

- design. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (23), 7313–7323.
92. Grancini, G.; Nazeeruddin, M. K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4* (1), 4–22.
93. Saouma, F. O.; Stoumpos, C. C.; Wong, J.; Kanatzidis, M. G.; Jang, J. I. Selective enhancement of optical nonlinearity in two-dimensional organic-inorganic lead iodide perovskites. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 742.
94. Wang, N.; Cheng, L.; Ge, R.; Zhang, S.; Miao, Y.; Zou, W.; Yi, C.; Sun, Y.; Cao, Y.; Yang, R.; et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. *Nat. Photonics* **2016**, *10* (11), 699–704.
95. Yuan, M.; Quan, L. N.; Comin, R.; Walters, G.; Sabatini, R.; Voznyy, O.; Hoogland, S.; Zhao, Y.; Beauregard, E. M.; Kanjanaboos, P.; et al. Perovskite energy funnels for efficient light-emitting diodes. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (10), 872–877.
96. Li, L.; Sun, Z.; Wang, P.; Hu, W.; Wang, S.; Ji, C.; Hong, M.; Luo, J. Tailored engineering of an unusual $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Br}_{10}$ two-dimensional multilayered perovskite ferroelectric for a high-performance photodetector. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (40), 12150–12154.
97. Han, S.; Wang, P.; Zhang, J.; Liu, X.; Sun, Z.; Huang, X.; Li, L.; Ji, C.; Zhang, W.; Teng, B.; et al. Exploring a polar two-dimensional multi-layered hybrid perovskite of $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ for ultrafast-responding photodetection. *Laser Photon. Rev.* **2018**, *12* (8), 1800060.
98. Hong, X.; Ishihara, T.; Nurmikko, A. V. Dielectric confinement effect on excitons in PbI_4 -based layered semiconductors. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (12), 6961–6964.
99. Papavassiliou, G. C.; Koutselas, I. B.; Terzis, A.; Whangbo, M.-H. Structural and electronic properties of the natural quantum-well system $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$. *Solid State Commun.* **1994**, *91* (9), 695–698.
100. Paritmongkol, W.; Dahod, N. S.; Stollmann, A.; Mao, N.; Settens, C.; Zheng, S.-L.; Tisdale, W. A. Synthetic variation and structural trends in layered two-

- dimensional alkylammonium lead halide perovskites. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (15), 5592–5607.
101. Congreve, D. N.; Weidman, M. C.; Seitz, M.; Paritmongkol, W.; Dahod, N. S.; Tisdale, W. A. Tunable light-emitting diodes utilizing quantum-confined layered perovskite emitters. *ACS Photonics* **2017**, *4* (3), 476–481.
102. Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Nabey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; et al. One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15684.
103. Jiang, W.; Ying, J.; Zhou, W.; Shen, K.; Liu, X.; Gao, X.; Guo, F.; Gao, Y.; Yang, T. A new layered nano hybrid perovskite film with enhanced resistance to moisture-induced degradation. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *658*, 71–75.
104. Mao, L.; Guo, P.; Kepenekian, M.; Hadar, I.; Katan, C.; Even, J.; Schaller, R. D.; Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. Structural diversity in white-light-emitting hybrid lead bromide perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (40), 13078–13088.
105. Landau, L. D. Über Die Bewegung der Elektronen in Kristallgitter. *Phys. Z. Sowjetunion* **1933**, *3*, 644–645.
106. Lin, H.; Zhou, C.; Tian, Y.; Siegrist, T.; Ma, B. Low-dimensional organometal halide perovskites. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 54–62.
107. McCall, K. M.; Stoumpos, C. C.; Kostina, S. S.; Kanatzidis, M. G.; Wessels, B. W. Strong electron-phonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites $A_3M_2I_9$ ($A = \text{Cs, Rb}$; $M = \text{Bi, Sb}$). *Chem. Mater.* **2017**, *29* (9), 4129–4145.
108. Ma, C.; Shen, D.; Huang, B.; Li, X.; Chen, W.-C.; Lo, M.-F.; Wang, P.; Hon-Wah Lam, M.; Lu, Y.; Ma, B.; et al. High performance low-dimensional perovskite solar cells based on a one dimensional lead iodide perovskite. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (15), 8811–8817.
109. Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; et al. Low trap-state density and

- long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* (80-.). **2015**, 347 (6221), 519–522.
110. Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; MacUlan, G.; et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7586.
111. Prochowicz, D.; Franckevičius, M.; Cieślak, A. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Lewiński, J. Mechanochemical synthesis of the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: characterization and the corresponding solar cell efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (41), 20772–20777.
112. Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Saski, M.; Yadav, P.; Bi, D.; Pellet, N.; Lewiński, J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; et al. Formation of stable mixed guanidinium-methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high-efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (9), 3345–3351.
113. Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Kubicki, D. J.; Tavakoli, M. M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Emsley, L.; Grätzel, M. One-step mechanochemical incorporation of an insoluble cesium additive for high performance planar heterojunction solar cells. *Nano Energy* **2018**, 49, 523–528.
114. Zheng, J.; Zhang, M.; Lau, C. F. J.; Deng, X.; Kim, J.; Ma, Q.; Chen, C.; Green, M. A.; Huang, S.; Ho-Baillie, A. W. Y. Spin-coating free fabrication for highly efficient perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, 168, 165–171.
115. Paek, S.; Schouwink, P.; Athanasopoulou, E. N.; Cho, K. T.; Grancini, G.; Lee, Y.; Zhang, Y.; Stellacci, F.; Nazeeruddin, M. K.; Gao, P. From nano- to micrometer scale: the role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (8), 3490–3498.
116. Xie, W.; Wang, Y.; Zhang, X. Synthesizing conditions for organic-inorganic hybrid perovskite using methylammonium lead iodide. *J. Phys. Chem. Solids*

2017, *105*, 16–22.

117. Huang, F.; Dkhissi, Y.; Huang, W.; Xiao, M.; Benesperi, I.; Rubanov, S.; Zhu, Y.; Lin, X.; Jiang, L.; Zhou, Y.; et al. Gas-assisted preparation of lead iodide perovskite films consisting of a monolayer of single crystalline grains for high efficiency planar solar cells. *Nano Energy* **2014**, *10*, 10–18.
118. Xie, F. X.; Zhang, D.; Su, H.; Ren, X.; Wong, K. S.; Grätzel, M.; Choy, W. C. H. Vacuum-assisted thermal annealing of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for highly stable and efficient perovskite solar cells. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 639–646.
119. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319.
120. Ávila, J.; Momblona, C.; Boix, P. P.; Sessolo, M.; Bolink, H. J. Vapor-deposited perovskites: the route to high-performance solar cell production? *Joule* **2017**, *1* (3), 431–442.
121. Mathies, F.; Eggers, H.; Richards, B. S.; Hernández-Sosa, G.; Lemmer, U.; Paetzold, U. W. Inkjet-printed triple cation perovskite solar cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (5), 1834–1839.
122. Chen, L.; Tang, F.; Wang, Y.; Gao, S.; Cao, W.; Cai, J.; Chen, L. Facile preparation of organometallic perovskite films and high-efficiency solar cells using solid-state chemistry. *Nano Res.* **2015**, *8* (1), 263–270.
123. Zhuo, S.; Zhang, J.; Shi, Y.; Huang, Y.; Zhang, B. Self-template-directed synthesis of porous perovskite nanowires at room temperature for high-performance visible-light photodetectors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (19), 5693–5696.
124. Chen, Y.; Song, J.; He, G. S.; Hu, W.; Yu, Z.; Zhou, T.; Qu, J.; Prasad, P. N. Polymer-assisted room-temperature synthesis of highly luminescent perovskite nanocrystals with superior water resistance for WLED. *Mater. Lett.* **2018**, *232*, 138–141.
125. Chodkiewicz, W.; Cadiot, P.; Willemart, A. Diethynyl-arenes. *Comptes*

- rendus Hebd. des séances l' Académie des Sci.* **1957**, 245 (23), 2061–2062.
126. Wegner, G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. I. Polymerization of 2,4-hexadiyn-1,6-diols derivatives in crystalline state. *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 824–626.
127. Wegner, G. Solid-state polymerization mechanisms. *Pure Appl. Chem.* **1977**, 49 (4), 443–454.
128. Potisatityuenyong, A.; Rojanathanes, R.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M. Electronic absorption spectroscopy probed side-chain movement in chromic transitions of polydiacetylene vesicles. *Langmuir* **2008**, 24 (9), 4461–4463.
129. Chance, R. R.; Patel, G. N.; Witt, J. D. Thermal effects on the optical properties of single crystals and solution-cast films of urethane substituted polydiacetylenes. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71 (1), 206–211.
130. Carpick, R. W.; Sasaki, D. Y.; Burns, A. R. First observation of mechanochromism at the nanometer scale. *Langmuir* **2000**, 16 (3), 1270–1278.
131. Nallicheri, R. A.; Rubner, M. F. Investigations of the mechanochromic behavior of poly(urethane-diacetylene) segmented copolymers. *Macromolecules* **1991**, 24 (2), 517–525.
132. Chance, R. R. Chromism in polydiacetylene solutions and crystals. *Macromolecules* **1980**, 13 (2), 396–398.
133. Su, Y.; Li, J.; Jiang, L. Effect of amphiphilic molecules upon chromatic transitions of polydiacetylene vesicles in aqueous solutions. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2004**, 39 (3), 113–118.
134. Lee, S. W.; Kang, C. D.; Yang, D. H.; Lee, J.-S.; Kim, J. M.; Ahn, D. J.; Sim, S. J. The development of a generic bioanalytical matrix using polydiacetylenes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (13), 2038–2044.
135. Ahn, D. J.; Lee, S.; Kim, J.-M. Rational design of conjugated polymer supramolecules with tunable colorimetric responses. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (10), 1483–1496.

136. Huo, Q.; Russell, K. C.; Leblanc, R. M. Chromatic studies of a polymerizable diacetylene hydrogen bonding self-assembly: a “self-folding” process to explain the chromatic changes of polydiacetylenes. *Langmuir* **1999**, *15* (11), 3972–3980.
137. Beckham, H. W.; Rubner, M. F. On the origin of thermochromism in cross-polymerized diacetylene-functionalized polyamides. *Macromolecules* **1993**, *26* (19), 5198–5201.
138. Huo, Q.; Wang, S.; Pisseloup, A.; Verma, D.; Leblanc, R. M. Unusual chromatic properties observed from polymerized dipeptide diacetylenes. *Chem. Commun.* **1999**, No. 16, 1601–1602.
139. Eckhardt, H.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. Effects of substituent-induced strain on the electronic structure of polydiacetylenes. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85* (7), 4116–4119.
140. Lee, S.; Kim, J.-M. α -Cyclodextrin: a molecule for testing colorimetric reversibility of polydiacetylene supramolecules. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9201–9204.
141. Park, H.; Lee, J.-S.; Choi, H.; Ahn, D. J.; Kim, J.-M. Rational design of supramolecular conjugated polymers displaying unusual colorimetric stability upon thermal stress. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (17), 3447–3455.
142. Yoo, H. O.; Chae, S. K.; Kim, J. M.; Ahn, D. J. Conjugated polymer-embedded thermochromic strip sensors with a tunable colorimetric response. *Macromol. Res.* **2007**, *15* (5), 478–481.
143. Yoon, B.; Ham, D.-Y.; Yarimaga, O.; An, H.; Lee, C. W.; Kim, J.-M. Inkjet printing of conjugated polymer precursors on paper substrates for colorimetric sensing and flexible electrothermochromic display. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (46), 5492–5497.
144. Eaidkong, T.; Mungkarndee, R.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S. Polydiacetylene paper-based colorimetric sensor array for vapor phase detection and identification of volatile organic compounds. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (13), 5970.

145. Cho, E.; Jung, S. Biomolecule-functionalized smart polydiacetylene for biomedical and environmental sensing. *Molecules* **2018**, *23* (1), 107.
146. Jo, S.; Yoshikawa, H.; Fujii, A.; Takenaga, M. Preparation of polydiacetylene single crystals based on physical vapor growth technique. *Synth. Met.* **2005**, *150* (3), 223–226.
147. Pattanatornchai, T.; Charoenthai, N.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasinitt, M.; Traiphol, R. Control over the color transition behavior of polydiacetylene vesicles using different alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *391*, 45–53.
148. Ariza-Carmona, L.; Martín-Romero, M. T.; Giner-Casares, J. J.; Camacho, L. Direct observation by using Brewster angle microscopy of the diacetylene polymerization in mixed Langmuir film. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *459*, 53–62.
149. Sasaki, D. Y.; Carpick, R. W.; Burns, A. R. High molecular orientation in mono- and trilayer polydiacetylene films imaged by atomic force microscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229* (2), 490–496.
150. Wang, G.; Hollingsworth, R. I. Synthesis and properties of chiral self-assembling lamellar polydiacetylene systems with very-long-range order. *Langmuir* **1999**, *15* (9), 3062–3069.
151. Ariza-Carmona, L.; Rubia-Payá, C.; García-Espejo, G.; Martín-Romero, M. T.; Giner-Casares, J. J.; Camacho, L. Diacetylene mixed Langmuir monolayers for interfacial polymerization. *Langmuir* **2015**, *31* (19), 5333–5344.
152. Franklin, B. Of the stilling of waves by means of oil. Extracted from sundry letters between Benjamin Franklin, LL. D. F. R. S. William Brownrigg, M. D. F. R. S. and the Reverend Mr. Farish. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1774**, *64*, 445–460.
153. Lord Rayleigh. Surface tension. *Nature*. 1891, p 437.
154. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39* (9), 1848–1906.
155. Gaines, G. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Interscience

Publishers: New York, 1966.

156. Chechel, O. V; Nikolaev, E. N. Devices for production of Langmuir-Blodgett films. *Instruments Exp. Tech.* **1991**, 34 (4, 1), 750–762.
157. Barnes G, I. G. *An Introduction to Interfacial Science*; Oxford University Press, 2005.
158. Blodgett, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57 (6), 1007–1022.
159. Langmuir, I.; Schaefer, V. J. Activities of urease and pepsin monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (6), 1351–1360.

Capítulo II

Sección experimental

Chapter II

Experimental section

A lo largo de esta sección se recogen las técnicas instrumentales más relevantes utilizadas para la síntesis y la caracterización de los sistemas estudiados en la Tesis Doctoral, incluyendo la esencia del fundamento teórico en que se basan.

1. Espectroscopía de absorción UV/visible

Los espectros de absorción de las perovskitas híbridas (AF)₂PbBr₄, (AA)₂PbBr₄ y (DAF)PbBr₄ fueron adquiridos a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV/visible Cary 100 Bio de doble haz en el intervalo de 300-600 nm. Para ello, las perovskitas fueron previamente depositadas sobre sustratos de cuarzo a través de la técnica de *spin coating*. Estos se introdujeron directamente en el receptáculo destinado para las cubetas de forma perpendicular a la dirección del haz de luz. Como referencia se utilizó un sustrato de vidrio perfectamente limpio.

Fundamento teórico

En la espectroscopía de absorción UV/visible se estudia la interacción que tiene lugar entre la materia y la radiación del espectro electromagnético comprendida en el rango de longitudes de onda que va desde los 200 nm hasta los 800 nm. La longitud de onda de toda radiación lleva asociado un valor de energía que puede obtenerse a partir de las siguientes expresiones:

$$E = h \nu \qquad c = \nu \lambda$$

en las que E representa la energía asociada a la radiación, h es la constante de Planck ($6.62607015 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν y λ son, de manera respectiva, la frecuencia y la longitud de onda de la radiación y c representa la velocidad de la luz en el vacío ($2.99792458 \cdot 10^8$ m/s).

Cuando una sustancia es irradiada, sus entidades elementales, ya sean átomos o moléculas, interaccionan con la radiación incidente de forma que es capaz de absorber un fotón, lo que provoca la excitación de uno de sus electrones situados en el estado basal hasta un estado excitado. Este fenómeno se conoce como excitación o transición electrónica. Habitualmente, los sistemas que componen la materia

contienen múltiples niveles electrónicos, lo que significa que pueden darse diferentes transiciones electrónicas: el electrón puede promocionarse hasta varios niveles electrónicos. Puesto que cada una de estas posibilidades lleva asociada una diferencia de energía, la absorción de una sustancia comprende un rango de longitudes de onda, que puede ser más o menos ancho en función de su naturaleza, y es lo que constituye su espectro de absorción. Además, todas las transiciones electrónicas no tienen las mismas probabilidades de suceder, por lo que la intensidad de la absorción a cada longitud de onda representa la frecuencia con la que cada una tiene lugar. Normalmente, cada sustancia se caracteriza en base a la longitud de onda a la que se produce la absorción de mayor intensidad. Atendiendo a la teoría de orbitales moleculares, la transición electrónica más probable es la que se produce desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), como muestra la Figura 1.^{1,2}

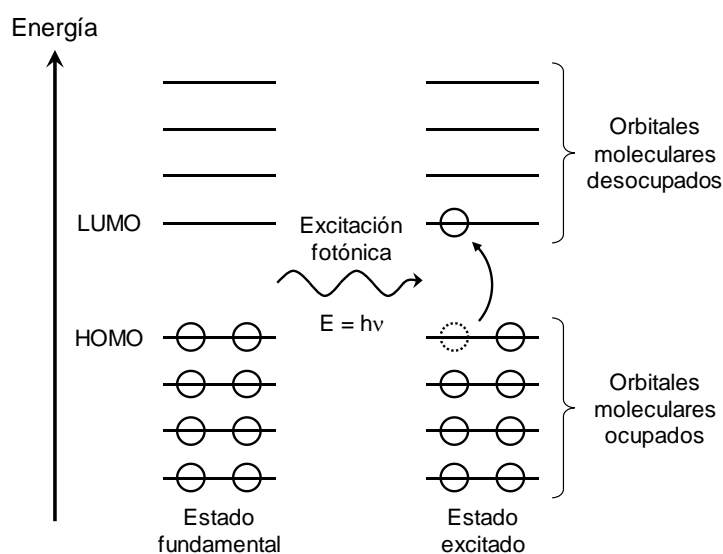


Figura 1. Representación gráfica del esquema general de orbitales moleculares en el que se destaca la transición electrónica más probable desde el HOMO hasta el LUMO.

Experimentalmente, la absorción de radiación por parte de un compuesto se mide en términos de transmitancia o absorbancia, siendo su definición y la relación entre ambas:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log T$$

donde T y A representan la transmitancia y la absorbancia, respectivamente, I es la intensidad de la radiación tras atravesar el compuesto, e I_0 es la intensidad de la radiación incidente sobre el compuesto.

Los espectrofotómetros modernos pueden mostrar la medida de la absorción de radiación como transmitancia, tanto por ciento de transmisión o como absorbancia. El funcionamiento de estos instrumentos se basa en hacer pasar por la muestra una serie de longitudes de onda pertenecientes al intervalo de interés, mediante una fuente de luz blanca y un monocromador. El mismo proceso también se repite con una referencia que solo contiene el disolvente, en el caso de disoluciones, o el sustrato, en el caso de películas delgadas. Además de la absorción propia del compuesto en estudio, existen muchos factores que pueden contribuir a la reducción de la intensidad de la radiación incidente, como un disolvente, el portamuestras (como una cubeta o un sustrato), o reflexiones no deseadas. Todos ellos son eliminados al definir en el instrumento la radiación incidente I_0 .

2. Espectroscopía de reflectancia difusa

Los polvos preparados a través de la mecano-síntesis de las perovskitas híbridas $(AF)_2PbBr_4$, $(AA)_2PbBr_4$ y $(DAF)PbBr_4$, y de las perovskitas dobles $Cs_2AgBiBr_6$, $MA_2TlBiBr_6$ y $Cs_2AgSbBr_6$ fueron analizados mediante la espectroscopía de reflectancia difusa a temperatura ambiente. El equipo empleado fue un espectrómetro Cary 5000 con un detector NIR de Pb para un amplio intervalo de detección (200-1000 nm). El rango de longitudes de onda recogido para las perovskitas híbridas fue 250-700 nm, y para las perovskitas dobles, 350-1000 nm. Como material de referencia no absorbente se utilizó $BaSO_4$. Los polvos fueron vertidos en unos portamuestras cilíndricos con una ventana de cuarzo que permite el

paso de luz. Cada muestra fue ligeramente prensada con el fin de crear una superficie homogénea y compacta con la ventana.

Fundamento teórico

Cuando la luz incide sobre una muestra, parte del haz incidente es reflejado en todas las direcciones a través de los fenómenos de reflexión, refracción y difracción, lo que en conjunto se denomina reflectancia difusa. No existe un reflector difuso ideal, pero normalmente se observa un comportamiento cercano al ideal en muestras de polvo bien prensadas. Los espectros obtenidos a partir de esta técnica son analizados a través de la teoría de Kubelka-Munk. Esta se sigue cumpliendo cuando las dimensiones de las partículas son comparables, o más pequeñas, que la longitud de onda de la radiación incidente, y la reflexión difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, la refracción y la difracción, es decir, los fenómenos de dispersión. El fundamento de esta teoría, esquematizado en la Figura 2, se basa en suponer una lámina de grosor U , capaz de absorber y dispersar radiación de la región visible del espectro electromagnético, que es irradiada bajo un flujo de radiación monocromática en la dirección u . Esta capa es muy extensa en el plano normal a u en comparación con la longitud de U , y puede ser dividida en un gran número de láminas de espesor infinitesimal du . El modelo considera dos flujos de

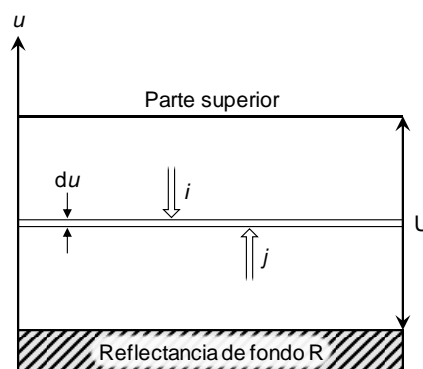


Figura 2. Esquema que recoge los fundamentos de la teoría de Kubelka-Munk para la reflectancia difusa de radiación en una sección transversal de una muestra de polvo prensado.

luz perpendiculares a la superficie del material: uno que va hacia abajo (i), y otro que va hacia arriba (j). El flujo que va hacia abajo, i , se ve reducido por la absorción del material en una cantidad proporcional al espesor infinitesimal considerado: $K_i du$, y también disminuye en $S_i du$ por efectos de dispersión, lo que invierte el sentido de algunos rayos de luz, los cuales ahora pertenecen al flujo j . De esta manera, el flujo que se dirige hacia arriba, j , aumenta en $S_i du$ y disminuye en $K_j du$. En resumen, el cómputo global de todos los cambios que experimenta cada flujo de luz puede escribirse como sigue:

$$\begin{aligned} dj &= -(S + K)j du + S_i du \\ -di &= -(S + K)i du + S_j du \end{aligned}$$

donde las constantes K y S representan los coeficientes de absorción y de dispersión del material, respectivamente, y los cambios en los flujos, dj y di , presentan signos matemáticos distintos debido a que circulan en sentidos contrarios.

En la solución explícita hipérbolica para las anteriores ecuaciones diferenciales que encontró P. Kubelka,³ la reflectancia se expresa en función del espesor de la capa, los coeficientes K y S , y la reflectancia del fondo que se encuentra más allá del espesor U considerado. La expresión matemática de dicha solución se omitirá por su complejidad. Pero, en el caso límite de una película lo suficientemente gruesa como para que un aumento de su espesor no influya en el valor de la reflectancia, la expresión se simplifica, dando lugar a la ecuación conocida como Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty)$$

donde R_∞ representa la reflectancia y $F(R_\infty)$ es la función de Kubelka-Munk.^{4,5}

3. Espectroscopía de emisión en estado estacionario y tiempo resuelto

Las medidas de fluorescencia de las perovskitas, tanto en estado estacionario como en tiempo resuelto, fueron adquiridas en un fluorímetro FLS980 (Edinburgh Instruments) a temperatura ambiente. Para las medidas en estado estacionario se operó siguiendo el modo de recuento de fotones individuales (conocido como SPC,

de la expresión inglesa *single photon counting*), usando como fuente de excitación una lámpara de arco de xenón Xe1 de 450 W (230-1000 nm), y como detector, un fotomultiplicador R298P (200-870 nm). En cuanto a las medidas en tiempo resuelto, el modo de trabajo seguido fue el recuento de fotones individuales correlacionados con el tiempo (TCSPC, de la expresión inglesa *time-correlated single photon counting*), empleando como fuente de excitación un láser de diodo pulsado en el picosegundo de 406.4 nm y una anchura de pulso de 86.8 ps, y como detector, un fotomultiplicador R2658P (300-1010 nm).

Para las perovskitas híbridas (AF)₂PbBr₄, (AA)₂PbBr₄ y (DAF)PbBr₄ los espectros de emisión se obtuvieron a partir de los soportes vidrio donde antes habían sido depositadas como película delgada mediante *spin coating*. Los sustratos se introdujeron directamente en una cubeta de cuarzo, formando un ángulo de 45° con todas sus caras, y esta a su vez se colocó en el compartimento destinado para ellas. En cuanto a las tres perovskitas dobles, aunque no se hallaron resultados coherentes para el compuesto Cs₂AgSbBr₆, todas ellas fueron analizadas con esta técnica. Dado que resultó imposible su deposición en forma de capa fina, hubo que analizar los polvos procedentes de su mecano-síntesis. Para ello, se tomó una minúscula cantidad y se emparedó entre un sustrato de vidrio y un fino cubreobjetos del mismo material, consiguiendo que el polvo quedara difuminado. Este pequeño montaje se introdujo dentro del fluorímetro usando otro compartimento destinado para fijar soportes sólidos.

Fundamento teórico

Una vez que los electrones son fotoexcitados hacia niveles energéticos superiores, tal y como quedó explicado anteriormente, después regresan hasta el estado electrónico fundamental de manera generalmente rápida. La vía más frecuente de este proceso comienza, en primer lugar, con la relajación del electrón hasta el primer estado excitado singlete, S₁. Esto sucede por la pérdida de energía que tiene lugar a través de los niveles vibracionales y rotacionales mediante procesos de desactivación no radiativos, denominados como conversión interna. Posteriormente, el electrón cae

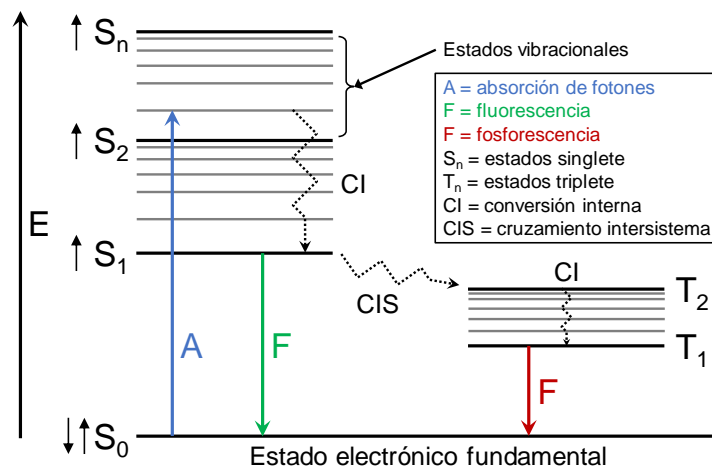


Figura 3. Diagrama de Jablonski, en el que se resumen los fenómenos de absorción y de emisión de radiación más relevantes de un sistema. Los subniveles energéticos rotacionales han sido omitidos para mayor claridad.

desde el estado S_1 hasta el nivel electrónico basal a través de un proceso radiativo, en el que sí se emite radiación, y que se conoce como fluorescencia. La energía asociada a la radiación emitida es igual a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos implicados en el salto del electrón. Como consecuencia de esto, la energía del fotón emitido es menor que la de aquel que produjo la transición electrónica, fenómeno conocido como desplazamiento de Stokes. Cabe mencionar que, si bien es cierto que existen algunas moléculas en las que la fluorescencia tiene lugar desde el nivel S_2 , en la mayoría de los casos es emitida desde el estado S_1 .

En ciertas ocasiones, en algunas moléculas existe la posibilidad de que un electrón excitado se relaje de forma no radiativa desde un estado singlete a un estado triplete, mediante un mecanismo llamado cruzamiento intersistema. En este estado el electrón no está solo, ya que se encuentra junto con otro, pero no están apareados, es decir, ambos tienen el mismo spin. El decaimiento del electrón desde un estado triplete hasta el nivel fundamental, de tipo singlete, está prohibido (altamente improbable) por las reglas de selección espectroscópicas. Esto supone que la molécula quede bloqueada durante largos periodos de tiempo antes de emitir la

radiación. A esta emisión de energía se la conoce como fosforescencia, y se caracteriza por prolongarse en el tiempo mucho más que la fluorescencia, y por tener lugar a una energía menor que la de esta última.⁶ En la Figura 3 se esquematizan todos los fenómenos de absorción, emisión y relajación electrónicos descritos, en lo que se conoce como diagrama de Jablonski.

Un aspecto fundamental de la espectroscopía de fluorescencia es que la medida de la intensidad de la radiación emitida en un intervalo de longitudes de onda determinado se realiza en estado estacionario. Pero en las medidas de emisión en tiempo resuelto se registra el decaimiento de la intensidad de la fluorescencia emitida a una única longitud de onda con el paso del tiempo. El objetivo de esta técnica es conocer el tiempo de vida media que tiene el estado excitado de un sistema.

En una mezcla de moléculas fluorescentes, o fluoróforos, excitadas no todas ellas regresan al estado fundamental al mismo tiempo, puesto que pueden experimentar diferentes interacciones entre sí mismas o con el entorno que las rodea, como un disolvente o un sustrato. La velocidad con la que los fluoróforos vuelven al nivel electrónico fundamental es directamente proporcional a la cantidad de estos en el estado excitado, siguiendo una cinética de primer orden:

$$-\frac{dn_1(t)}{dt} = n_1(t) \cdot (\Gamma + k_{NR})$$

donde $n_1(t)$ es la cantidad de fluoróforos que permanecen en el estado S_1 al tiempo t tras la excitación, Γ es la constante de decaimiento mediante procesos radiativos (como la fluorescencia y la fosforescencia) y k_{NR} es la constante de desactivación por cualquier proceso no radiativo.

Dado que la emisión es un proceso aleatorio, cada molécula excitada tiene las mismas probabilidades de emitir radiación en un mismo periodo de tiempo, lo que da como resultado un decaimiento exponencial de la población existente en el estado excitado. Y durante un experimento de este tipo, la medida que se obtiene no corresponde al número de moléculas excitadas, sino a la intensidad de la radiación emitida, que es proporcional a $n_1(t)$. Por ello, al integrar la anterior expresión, y

reemplazando el número de fluoróforos por la intensidad de la emisión, se obtiene el siguiente decaimiento exponencial:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

en el que I_0 es la intensidad a tiempo cero, $I(t)$ es la intensidad emitida al tiempo t tras la excitación y τ es el tiempo de vida media del estado excitado. Este parámetro se define como el tiempo promedio que los fluoróforos pasan en el estado excitado antes de regresar al nivel electrónico fundamental, y es igual a la inversa de la suma de las constantes de decaimiento de todos los procesos que provocan la despoblación del estado excitado:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{NR}}$$

Debido al orden de la cinética seguida, el tiempo de vida media también puede verse como el tiempo que la intensidad tarda en reducirse hasta $\frac{1}{e}$ veces la intensidad inicial:

$$I(\tau) = \frac{I_0}{e}$$

Además del tiempo de vida media, otra propiedad muy importante para un fluoróforo es el rendimiento cuántico, Φ . Este representa la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. También puede definirse como la fracción de moléculas excitadas que decaen hasta el estado fundamental a través de mecanismos radiativos:

$$\Phi = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{NR}}$$

El máximo que puede alcanzar el rendimiento cuántico es la unidad: 1.0 (o bien, el 100 %), y se encontrará más cerca de este valor cuanto mayor sea la diferencia entre la constante de decaimiento radiativa y la no radiativa, es decir, $k_{NR} < \Gamma$. Por otra parte, el rendimiento energético siempre estará por debajo de la unidad debido a la pérdida de energía que se produce por el desplazamiento de Stokes.⁶

4. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las perovskitas híbridas (AF)₂PbBr₄, (AA)₂PbBr₄ y (DAF)PbBr₄ en forma de polvo y depositadas como capa fina, así como de los polvos de las perovskitas dobles Cs₂AgBiBr₆, MA₂TlBiBr₆ y Cs₂AgSbBr₆ fueron recogidos a temperatura ambiente en un difractómetro de rayos X Bruker D8 DISCOVER VARIO provisto de un goniómetro con geometría Bragg-Brentano, un monocromador de haz primario y un detector de alta sensibilidad ultrarrápido, operando a 40 kV y 40 mA y usando radiación Cu-K_α de una longitud de onda de 1.54059 Å. El intervalo de adquisición 2θ se ajustó en función de la cantidad de picos necesaria para caracterizar cada material.

Las monocapas mixtas de Langmuir DA:SP y DA:HSP (DA: ácido 10,12-pentacosadiinoico; SP: bromuro de 4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-docosilpiridinio; HSP: bromuro de 4-[(4-hidroxi)estiril]-1-docosilpiridinio) fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GIXD, de la voz inglesa *grazing incidence X-ray diffraction*) en la línea del haz SIRIUS del sincrotrón SOLEIL. La radiación empleada tenía una longitud de onda de 1.18079 Å, y el haz, un tamaño de 0.1 × 1 mm² en la superficie de la monocapa, siendo el ángulo de incidencia de 1.8 mrad por debajo del ángulo crítico de la interfase aire-agua. La intensidad de la radiación dispersada se recogió en un detector provisto de 2048 canales en 150 mm. La balanza de Langmuir se encontraba en el interior de una cámara sellada y con control de temperatura, en la que se generó una atmósfera de helio durante las medidas para minimizar las dispersiones por gases y posibles daños del haz de rayos X en la monocapa.

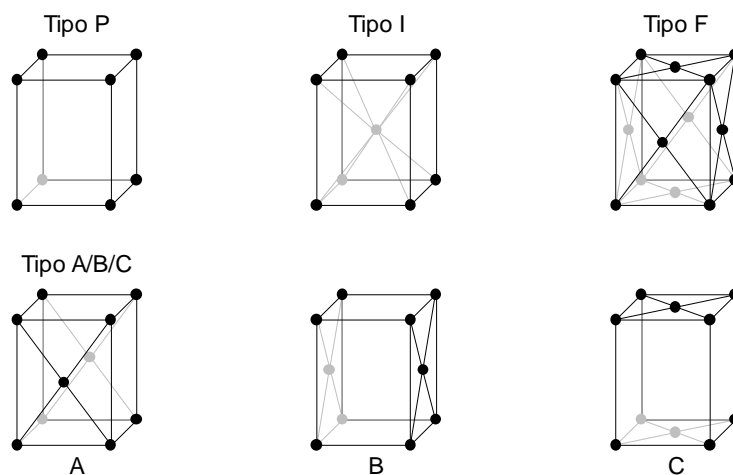
Fundamento teórico

Todo material cristalino mantiene en su interior un ordenamiento determinado de las entidades elementales que lo constituyen: átomos, moléculas o iones. Se conoce como celda unidad al fragmento más simple de la estructura que, al repetirse en el espacio mediante traslación, reproduce toda la red cristalina. Toda celda unidad está

Tabla 1. Relación entre los parámetros de celda de los siete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Ejes	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal o romboédrico	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

definida por los denominados parámetros de celda: la longitud de sus ejes en las tres direcciones del espacio (a , b y c) y los ángulos que estos ejes forman entre sí (α , β y γ). En función de las longitudes y ángulos de estos parámetros se definen los siete sistemas cristalinos, cuyas características se resumen en la Tabla 1. Combinando estos sistemas con los tipos de celda unidad (representados en la Figura 4), se obtienen las 14 redes de Bravais. Toda estructura cristalina pertenece a una de estas redes. Además de la simetría de tipo traslacional presente en una red cristalina, también pueden existir los siguientes elementos de simetría dentro de la celda unidad:

**Figura 4.** Tipos de celda unidad en función de la posición de los átomos, moléculas o iones en su interior: P (primitiva), I (centrada en el interior), F (centrada en todas las caras) y A/B/C (centrada en un par de caras).

centro de inversión, plano de reflexión, ejes de rotación (de orden 2, 3, 4 y 6) y ejes de rotación-inversión (de orden 3, 4 y 6). De las posibles combinaciones entre estas operaciones surgen los 32 grupos puntuales de simetría, cuya denominación surge a raíz de que los elementos de simetría que los componen forman un grupo matemático. Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con las 14 redes de Bravais se obtienen los 230 grupos espaciales de simetría posibles.²

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden conectarse a través de los denominados planos de red o planos cristalográficos. Cada conjunto de planos cristalográficos puede identificarse empleando los índices de Miller. Estos índices son números enteros que se representan entre paréntesis y, de forma genérica, con las letras h , k y l : ($h\ k\ l$). De forma resumida, los índices de Miller se definen como los recíprocos de las intersecciones del plano en cuestión con los tres ejes de la celda unidad. Así, por ejemplo, si un plano es paralelo a uno de los ejes, se supone que debe cortarlo en el infinito, de modo que el índice que le corresponde es cero. Trabajar con los índices de Miller resulta muy útil para calcular la separación que existe entre planos cristalográficos. Para calcular esta distancia, que se representa como d_{hkl} , es necesario conocer previamente los parámetros de celda. Cada sistema cristalino requiere emplear una expresión matemática diferente para hallar la distancia entre planos (recogidas en la Tabla 2), siendo esta más compleja a medida que la simetría del sistema disminuye.²

La difracción de rayos X es la técnica instrumental que permite hallar los índices de Miller, la distancia entre planos cristalográficos y los parámetros de celda, y por ende, la estructura cristalina completa. Su fundamento se basa en la interacción que se establece entre un haz de rayos X y los átomos que componen el material en estudio. Obviando los posibles fenómenos de absorción y emisión de fotones, cuando la radiación penetra en la muestra interacciona con los electrones de los átomos presentes, que provocan su dispersión. De entre todas las direcciones posibles, parte de los rayos dispersados emergerán de la muestra mediante reflexión, como si de un espejo se tratase. Puesto que existen multitud de planos en la estructura

Tabla 2. Expresiones matemáticas para calcular el espaciado entre planos cristalográficos a partir de los índices de Miller en cada sistema cristalino.

Sistema cristalino	Expresión para el cálculo de d_{hkl}
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrómbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal o romboédrico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$
Triclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$ <p>donde:</p> $S_{11} = b^2c^2 \sin^2\alpha$ $S_{22} = a^2c^2 \sin^2\beta$ $S_{33} = a^2b^2 \sin^2\gamma$ $S_{12} = abc^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma)$ $S_{23} = a^2bc (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha)$ $S_{13} = ab^2c (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta)$

cristalina, cabe la posibilidad de que la radiación reflejada pueda desfasarse respecto a la incidente. La mayoría de los haces reflejados por los planos internos producirán una interferencia de carácter destructivo con la radiación procedente de la superficie, ya que no estarán en fase. Sin embargo, si la radiación que penetra en la muestra recorre en su interior una distancia igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz con el que se irradia, sí se encontrarán en fase y tendrá lugar una interferencia constructiva, formando los rayos difractados, como se muestra en la Figura 5. Esto significa que, para un determinado ángulo de incidencia, los planos

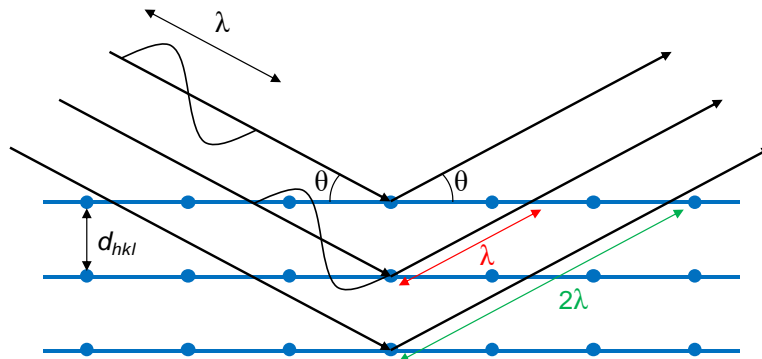


Figura 5. Representación gráfica del fenómeno de interferencia constructiva que tiene lugar en una estructura cristalina durante un análisis mediante difracción de rayos X.

que producen la difracción de la radiación son los que cumplen la siguiente expresión, conocida como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

en la que n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia d_{hkl} entre planos cristalográficos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación.

En un análisis mediante difracción de rayos X, el difractómetro siempre irradia con la misma radiación, lo que significa que la longitud de onda del haz incidente no cambia. Por tanto, para poder detectar todos los planos de una estructura cristalina durante la misma medida, el instrumento va modificando el ángulo de incidencia girando la muestra. Durante el giro, solo son detectados aquellos planos de red que originan una interferencia constructiva para cada ángulo.²

En cuanto al origen de los rayos X, estos pueden proceder, de manera general, de cuatro tipos de fuentes:

- Tubo de rayos X, en cuyo interior se hace el vacío y un determinado metal, usualmente cobre, molibdeno o wolframio, es bombardeado por un haz de electrones, generándose en el impacto la emisión de rayos X.
- Mediante la exposición de una sustancia a una fuente primaria de rayos X, de modo que por fluorescencia se produce la emisión de un haz secundario de rayos X.

- A partir de un material radiactivo que en su proceso natural de desintegración dé lugar a la formación de rayos X.
- Radiación de sincrotrón, la cual se genera en el interior de un acelerador de partículas cíclico, descendiente del ciclotrón, en el que un haz de partículas cargadas viaja a velocidades relativistas a través de campos magnéticos que le obligan a mantener una trayectoria con forma de circunferencia.

Un área de las medidas mediante difracción de rayos X que se ha beneficiado enormemente del uso de la radiación de sincrotrón es el estudio de superficies, a lo que se conoce como difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante. Aunque el fundamento físico en que se basa es el mismo de la versión convencional de la técnica, en esta modalidad el ángulo de incidencia del haz se encuentra muy próximo al valor del ángulo crítico del sistema en estudio. Al trabajar en condiciones tan cercanas a la reflexión total interna, solamente una sección muy delgada de la superficie es expuesta a los rayos X, lo que limita la profundidad hasta la que penetra el haz incidente y también reduce el ruido de fondo. En cuanto a la disposición instrumental, el compartimento de muestra puede rotar alrededor de la dirección normal a su superficie. Además, por las características del análisis, el haz dispersado puede emerger con un ángulo y dirección distintos al de incidencia, como se muestra en la Figura 6. Por ello, el detector debe ir realizando un barrido a lo largo de una superficie.⁷

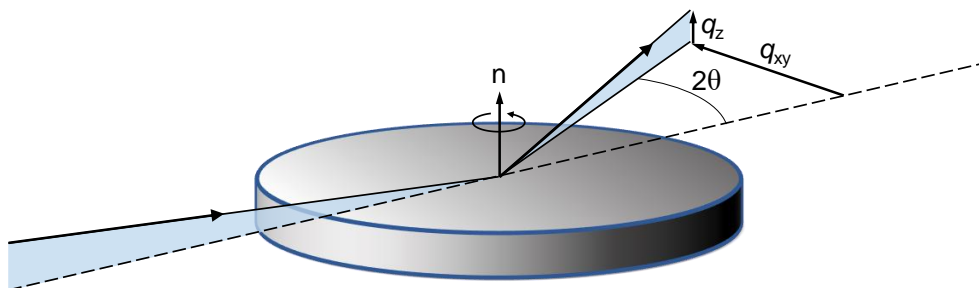


Figura 6. Esquema del proceso de difracción de la radiación que tiene lugar en la técnica de difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante.

5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Las medidas mediante XPS de las perovskitas híbridas (AF)₂PbBr₄, (AA)₂PbBr₄ y (DAF)PbBr₄, y de las perovskitas dobles Cs₂AgBiBr₆, MA₂TiBiBr₆ y Cs₂AgSbBr₆ fueron llevadas a cabo utilizando un espectrómetro PHOIBOS 150 MCD (SPECS) con una fuente de rayos X no monocromática (Al-K_α, con una energía de 1486.6 eV y una potencia de 300 W) y colocada de manera perpendicular al eje del analizador. Todas las medidas fueron tomadas a temperatura ambiente en una cámara a ultra alto vacío. El análisis de cada una de las perovskitas se realizó a partir de los polvos obtenidos por mecanosíntesis, los cuales fueron prensados previamente en forma de pastilla.

Fundamento teórico

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X tiene como principal uso determinar de manera cualitativa la composición elemental de un material. Además, también permite conocer el estado químico en que se encuentran los elementos, como el estado de oxidación o el entorno químico. Un rasgo muy determinante de esta técnica para su uso es que proporciona un análisis que se encuentra limitado a nivel superficial, alrededor de unos 10 nm de profundidad.

Su fundamento consiste en irradiar un haz de rayos X de energía conocida sobre la muestra en estudio. Este tipo de radiación es muy penetrante e ionizante, de manera que cuando incide sobre la superficie, es capaz de extraer electrones de sus átomos, incluso de aquellos niveles electrónicos más profundos y cercanos al núcleo atómico. Debido a su origen, estos electrones emitidos se conocen como fotoelectrones. En el detector del instrumento se mide la energía cinética con la que estos electrones escapan, lo que permite conocer su correspondiente energía de enlace. Esto es posible en base a que debe cumplirse el efecto fotoeléctrico (ver Figura 7): la energía de la radiación incidente ha de ser igual a la suma de la energía cinética del electrón expulsado, la energía de enlace del electrón en el orbital atómico del que procede y la función de trabajo del espectrofotómetro. Matemáticamente, esta afirmación equivale a la siguiente expresión:^{8,9}

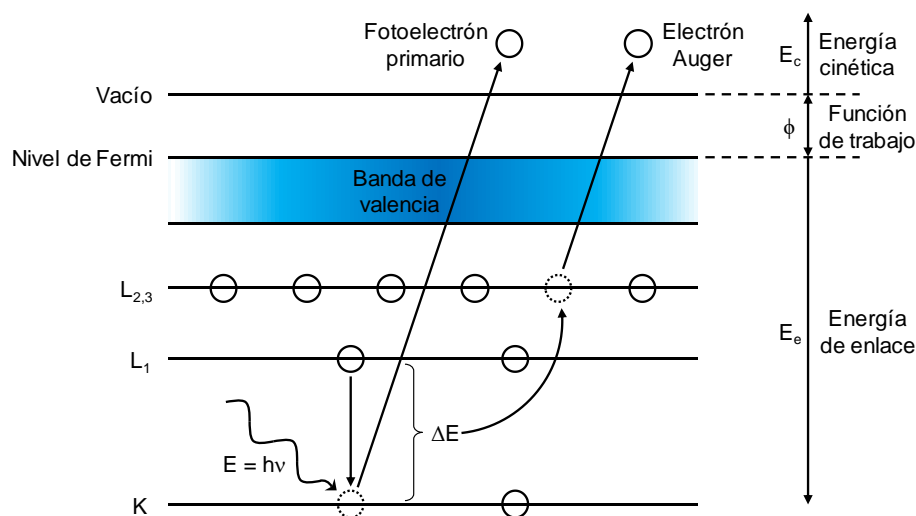


Figura 7. Representación gráfica del efecto fotoeléctrico junto con la generación de fotoelectrones primarios y Auger que tiene lugar en XPS.

$$h\nu = E_c + E_e + \phi$$

en la que ν es la frecuencia de la radiación incidente, E_c es la energía cinética de los fotoelectrones emitidos, E_e es la energía de enlace y ϕ es la función de trabajo (energía necesaria para mover un electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío). Por consiguiente, midiendo la energía cinética de los fotoelectrones y conociendo la función de trabajo, una vez calibrado el instrumento, se puede hallar la energía de enlace de los electrones fotoemitidos. Y esta energía puede relacionarse con el elemento del que procede el electrón puesto que es característica de cada orbital atómico.

Además de los fotoelectrones primarios, los átomos también pueden emitir electrones de un segundo tipo, denominado Auger. Su origen, esquematizado en la Figura 7, se encuentra en el hueco que deja un electrón de las capas electrónicas más internas cuando es extraído. Este hueco puede ser ocupado por otro electrón procedente de un nivel energético superior. Si esto ocurre, la energía que se libera cuando este electrón cae puede provocar la extracción de un segundo electrón, conocido como Auger. La energía de estos electrones también es distintiva de cada

elemento, de modo que suponen un refuerzo para conocer la composición elemental.^{8,9}

El segundo uso que se le da a la técnica de XPS es hacer una estimación cuantitativa de la relación que existe entre los elementos presentes en el material. Para ello se integran las áreas de los picos obtenidos y se comparan entre sí, pues la relación entre ellas debe ser proporcional a la que existe entre la cantidad de átomos de cada elemento. No obstante, esta comparativa no puede realizarse de forma tan directa, puesto que la intensidad de los picos depende de diversos factores, y no solamente de la cantidad de átomos presentes. La expresión matemática que relaciona la intensidad medida con todos esos factores es la siguiente:

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T$$

donde I es la intensidad de la señal, n es el número de átomos presentes por cm^3 , f es el flujo de rayos X, σ es la sección transversal fotoeléctrica del orbital atómico, θ es un factor de eficiencia angular para la disposición instrumental basado en el ángulo entre la trayectoria de los fotones y la de los electrones detectados, y es la eficiencia en el proceso de formación de fotoelectrones, λ es el camino libre medio de los fotoelectrones a través de la muestra, A es el área de la muestra en la que se generan los fotoelectrones y T es la eficiencia de detección de los electrones emitidos. A partir de la anterior expresión se puede llegar a que:

$$n = \frac{I}{f \sigma \theta y \lambda A T}$$

Teniendo en cuenta que en el anterior denominador existen factores que son constantes *per se*, y otros que pueden mantenerse fijos en base a las condiciones experimentales, todos ellos pueden agruparse en una sola constante denominada como S , o factor de sensibilidad atómica. Entonces, la relación entre cantidades de átomos de diferentes elementos puede expresarse como sigue:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2}$$

De esta manera, integrando el área bajo los picos y conociendo los factores de sensibilidad, se puede hacer una estimación cuantitativa (con un error en torno al 10-20 %) de la relación que existe entre elementos.^{8,9}

6. Deposición de películas delgadas mediante *spin coating*

Las perovskitas híbridas (AF)₂PbBr₄, (AA)₂PbBr₄ y (DAF)PbBr₄ fueron depositadas en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de *spin coating*. Para ello se prepararon sendas disoluciones con los dos precursores en la relación molar adecuada en DMF: las sales de bromuro de Pb(II) y del correspondiente catión orgánico basado en amonio. Se depositaron unas gotas de la disolución (alrededor de 200 µL) sobre el sustrato de cuarzo fijado al equipo mediante vacío. Y en último lugar, todo se hizo girar a 2000 rpm durante 30 s.

Fundamento teórico

El fundamento teórico-matemático para la deposición en capa fina mediante *spin coating* no se desarrolló hasta 1958.^{10,11} Para ello era necesario el tratamiento de un flujo viscoso en un plano rotatorio. Con el fin de simplificar el procedimiento, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- El plano es completamente horizontal e infinitamente extenso.
- La película del líquido a depositar es radialmente simétrica.
- La viscosidad del líquido es constante, es decir, que sigue un comportamiento newtoniano.
- La fuerza gravitacional y la de Coriolis son despreciadas.

Así, teniendo en cuenta lo anterior, el sistema puede describirse en base a la expresión del balance de fuerzas (izquierda) y la ecuación de continuidad (derecha):

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \qquad r \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial(r\phi)}{\partial r}$$

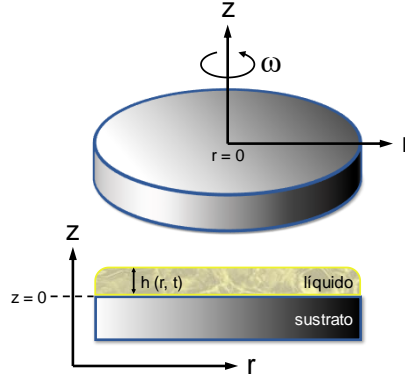


Figura 8. Esquema gráfico del sistema de coordenadas tomado para el tratamiento matemático de la deposición de un líquido como película delgada mediante *spin coating*.

donde, como se representa en la Figura 8, se ha tomado un sistema de coordenadas polares (r, θ, z) , z es la dirección del eje de rotación, r es la dirección radial, v es la velocidad radial, ω es la velocidad angular de giro, η es la viscosidad, ρ es la densidad, h es la altura de la película y ϕ es el flujo radial ($\phi = \frac{\omega^2 r h^3 \rho}{3\eta}$).

Si se considera que no se produce evaporación alguna, la solución a estas ecuaciones da como resultado un perfil uniforme en el que la altura de la película disminuye siguiendo la siguiente tendencia:

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\omega^2 \rho h_0^2 t}{3\eta}}}$$

en la que h_0 representa la altura inicial y t es el tiempo de giro.

7. Mecanosíntesis mediante molienda

Los polvos de las perovskitas híbridas $(AF)_2PbBr_4$, $(AA)_2PbBr_4$ y $(DAF)PbBr_4$, y de las perovskitas dobles $Cs_2AgBiBr_6$, $MA_2TlBiBr_6$ y $Cs_2AgSbBr_6$ fueron obtenidos por mecano-síntesis mediante la molienda de sus precursores a temperatura ambiente en un molino ciclónico Retsch Emax durante 30 minutos a 900 rpm, utilizando dos

cámaras de reacción de 125 mL con esferas de acero inoxidable de 100 mm de diámetro en su interior. En el caso de las perovskitas híbridas, la relación estequiométrica de los precursores fue de 2:1 para (AF/AA)₂PbBr₄ y 1:1 para (DAF)PbBr₄. Y respecto a las perovskitas dobles, sus precursores fueron mezclados en una relación molar 2:1:1 según CsBr/MABr:AgBr/TlBr:BiBr₃/SbBr₃.

Fundamento teórico

El proceso de mecanosíntesis a través de molienda mediante el impacto de esferas a gran energía depende de un amplio abanico de variables, entre las que pueden destacarse el número y el tamaño de las esferas, la densidad del material del que estas están fabricadas, el tiempo y la velocidad de molienda, la ratio entre las esferas y el polvo o la atmósfera dentro de la cámara de reacción. Esto significa que la optimización de un método de síntesis mediante molienda requiere de una buena cantidad de experimentos. Con la idea de intentar describir el proceso de transferencia de energía durante una molienda de estas características se desarrollaron diferentes modelos matemáticos. De entre ellos, el de Burgio destaca por proponer un tratamiento relativamente sencillo, basado en las energías cinéticas de los componentes del sistema y atendiendo solo a sus parámetros geométricos. Considerando un molino de tipo planetario, como el que se muestra en la Figura 9, la ecuación de Burgio permite estimar la energía transferida por la colisión de una esfera (ΔE_b) con el material que se muele:^{12,13}

$$\Delta E_b = - \left(\frac{\pi \rho_b d_b^3 \omega_d^2}{24} \right) \left(\frac{D_v - d_b + R_T^2 D_d}{R_T^2} \right) \left(\frac{D_v - d_b}{R_T} \right)$$

donde ρ_b es la densidad del material que produce la molienda (las esferas y las paredes de la cámara de reacción), d_b es el diámetro de las esferas, ω_d es la velocidad angular de la plataforma del molino donde se encuentran las cámaras de reacción, D_d es el diámetro de esta plataforma, D_v es el diámetro de cada cámara y R_T es la relación de transmisión entre las velocidades angulares ω_d y ω_v .

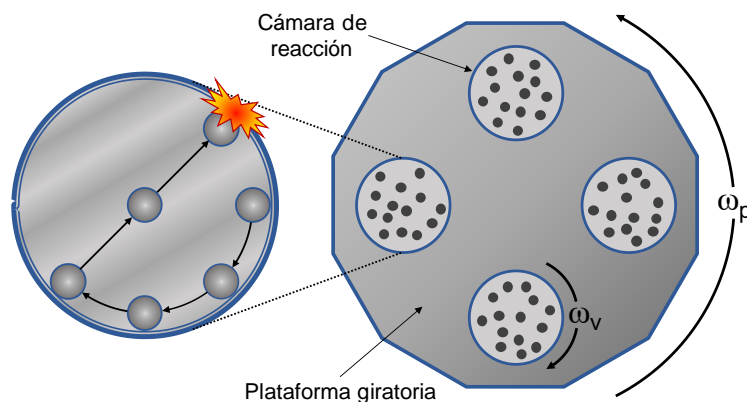


Figura 9. Esquema del proceso de mecano-síntesis mediante molienda con esferas en el modelo de un molino de tipo planetario.

Otro aspecto a tener en cuenta es la cantidad de esferas usadas durante la molienda, de la que depende el espacio libre dentro de la cámara de reacción y, por ende, la energía transferida por las mismas. Para tratar esta cuestión se introdujo un factor, ϕ_b , que da cuenta del grado de relleno o llenado dentro de la cámara de reacción. Un valor de 0 supone una cámara totalmente llena de esferas, en la que el movimiento no es posible. Por el contrario, si ϕ_b vale 1, significa que existe una única esfera en movimiento. Este parámetro puede calcularse en base a la siguiente expresión:^{13,14}

$$\phi_b = \frac{\frac{1}{6}\pi N_b d_b^3 + \frac{m_s}{\rho_s}}{\pi r_v^2 H_v}$$

en la que N_b es el número de esferas empleadas, d_b es el diámetro de las esferas, m_s y ρ_s son la masa y la densidad de la muestra, respectivamente, y r_v y H_v representan el radio y la altura de la cámara de reacción, de manera respectiva.

8. Ensamblaje de monocapas de Langmuir en la interfase aire-agua

Las monocapas mixtas DA:SP y DA:HSP fueron ensambladas a temperatura ambiente en dos balanzas de Langmuir provistas de un sistema dinamométrico de tipo Wilhelmy que emplean una tira de papel de filtro: NIMA 611D, equipada con una única barrera móvil para las medidas de espectros de reflexión, y NIMA 601,

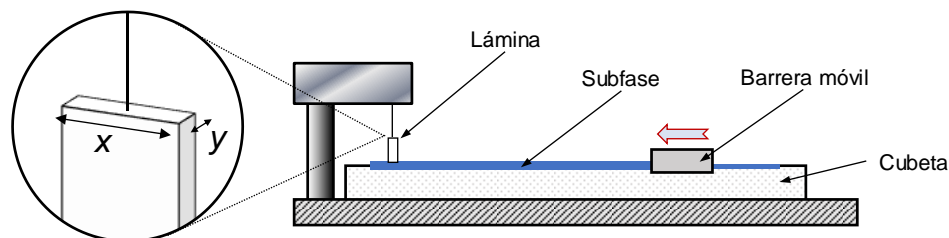


Figura 10. Representación bidimensional de una balanza de Langmuir de tipo Wilhelmy con una única barrera móvil.

con dos barreras simétricas para recoger las imágenes de microscopía de ángulo Brewster (BAM). Las monocapas fueron comprimidas a una velocidad de $0.03 \text{ nm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$. Para su deposición se prepararon disoluciones en una proporción molar 1:1 usando cloroformo como disolvente. Como subfase se utilizó agua ultrapura a 21°C y con un pH de 5.7.

Fundamento teórico

La tensión superficial de un líquido, γ , se define como la fuerza por unidad de longitud que se produce sobre un punto de su superficie, o bien, también puede verse como la energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Una balanza de Langmuir permite medir la presión superficial en la interfase aire-agua mientras que se varía el área del sistema en estudio, examinando así los efectos que tienen las moléculas dispuestas en dicha interfase.¹⁵

El equipo, esquematizado en la Figura 10, consta de una cubeta de teflón poco profunda en la que se mantiene el líquido, o subfase, donde se esparcen los compuestos a analizar. Generalmente, la naturaleza de esta subfase es acuosa: ya sea como agua ultrapura o una disolución basada en esta. También está provisto de una o dos barreras móviles que se encargan de modificar el área disponible para las moléculas que se encuentran en la interfase. Por último, el sistema de análisis se completa con un dispositivo para la medida de la tensión superficial basado en el método de Wilhelmy, que consiste en una lámina metálica, normalmente de platino,

o de papel de filtro que se encuentra sumergida parcialmente de forma vertical en la subfase.

Cuando una fuerza actúa tangencialmente sobre una superficie, la tensión superficial derivada de la misma es igual al cociente entre la magnitud de dicha fuerza y la longitud que encierra a la superficie. Dado que la lámina se encuentra introducida parcialmente en el seno de la subfase, la tensión superficial que actúa sobre esta puede estimarse de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{F}{2(x + y)}$$

donde F representa la magnitud de la fuerza, y x e y son las dimensiones de la lámina que corresponden al área en contacto con la subfase (ver ampliación en la Figura 10). Así pues, conociendo las dimensiones de la lámina y midiendo la intensidad de la fuerza ejercida, se puede hallar el valor de la tensión superficial. Y a partir de esta magnitud, se puede llegar hasta la presión superficial, π , ya que se define como la diferencia entre la tensión superficial de la subfase pura y la que tiene cuando contiene algún compuesto en su superficie:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Bibliografía

1. Muller, P. *Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*; 1994; Vol. 66.
2. Atkins, P. W. *Química Física*, 6th ed.; Barcelona, 1999.
3. Kubelka, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38 (5), 448.
4. Barrón, V.; Torrent, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *J. Soil Sci.* **1986**, 37 (4), 499–510.
5. Torrent, J.; Barrón, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encycl. Surf. Colloid Sci.* **2002**, 1438–1446.
6. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 2006.
7. Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. *Elements of Modern X-Ray Physics*; 2011.
8. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Muilenberg, G. E., Ed.; Minnesota, 1979.
9. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*; 1992.
10. Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J. Appl. Phys.* **1958**, 29 (5), 858–862.
11. Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* **1978**, 49 (7), 3993–3997.
12. Burgio, N.; Iasonna, A.; Magini, M.; Martelli, S.; Padella, F. Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products. *Nuovo Cim. D* **1991**, 13 (4), 459–476.
13. Martínez-García, A.; Navarro-Mtz, A. K.; Neun, C.; Bayarjargal, L.; Morgenroth, W.; López-Vázquez, E.; Ávalos-Borja, M.; Winkler, B.; Juárez-Arellano, E. A. Effect of ball to powder ratio on the mechanosynthesis of Re_2C and its compressibility. *J. Alloys Compd.* **2019**, 810, 151867.
14. Ghayour, H.; Abdellahi, M.; Bahmanpour, M. Optimization of the high energy ball-milling: modeling and parametric study. *Powder Technol.* **2016**, 291, 7–13.

15. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39 (9), 1848–1906.

Capítulo III

Publicaciones

Chapter III
Publications



Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials

Gonzalo García-Espejo,[†] Daily Rodríguez-Padrón,[‡] Marta Pérez-Morales,[†] Rafael Luque,[‡] Gustavo de Miguel,^{*,†} and Luis Camacho^{*,†}

[†] Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, IUQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

[‡] Departamento de Química Orgánica, Grupo FQM-383, Instituto Universitario de Investigación de Química Fina y Nanoquímica (IUQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, Córdoba, España

Abstract: Three polycyclic aromatic cations, 2-ammonium fluorene (AF), 2-ammonium anthracene (AA) and 2,7-diammonium fluorene (DAF) are successfully assembled with inorganic PbBr_6 octahedra to synthesize the $(\text{AF/AA})_2\text{PbBr}_4$ and $(\text{DAF})\text{PbBr}_4$ one-dimensional (1D) hybrid perovskites. The synthesis of the perovskites is performed via an environmentally-friendly mechanochemical approach involving a solid-state solventless reaction. The analysis of the X-ray powder diffraction (XRD) data revealed the crystal structure of these materials consisting of quasi-linear wires of PbBr_4^{2-} separated by polycyclic cations with alternating positions of NH_3^+ groups. DFT calculations have shown a remarkable contribution of the orbitals of the 2-ammonium fluorene to both the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of the $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ structure. Moreover, the same hybrid materials were effectively prepared as thin films by using the spin-coating method from a solution containing the precursors. Although these hybrid perovskites are not intrinsically emissive, the strong fluorescence signal from the organic cation is preserved.

The stunning rise of the three-dimensional (3D) hybrid perovskites (ABX_3) in the field of photovoltaics and other related optoelectronic devices has diverted attention of the scientific community on the remaining members of the family: low-dimensional (low-DN) perovskites.¹⁻³ Although multiple articles reported the synthesis and photoelectrical characterization of different types of low-DN perovskites in the 90's, almost no further studies have been published in the last two decades.^{4,5} The low dimensionality of these perovskites refers to the different connectivity among the BX_6 octahedra within the crystalline network. Thus, the low-DN perovskites can be all derived by cutting the network of corner-sharing octahedra of the 3D perovskites along specific crystallographic planes.⁶ These include 2D systems with layered structures, 1D materials comprising axially connected octahedra and 0D perovskites with isolated octahedra.⁷ In addition to this, each particular type of 3D/2D/1D or 0D perovskite material can be prepared as nanoplatelets or nanocrystals with particular optoelectronic properties due to quantum size effects.⁸⁻¹⁰

Recently, the increasing interest on low-DN perovskites has been derived from their outstanding properties including enhanced stability, larger structural versatility and strong exciton confinement.^{11,12} Low-DN perovskites commonly exhibit high fluorescence quantum yields due to the high exciton binding energy with sharp or broad white light emission depending on specific recombination pathways.^{13,14} In most of low-DN perovskites, the small organic cations only serve as linkers between BX_6 octahedra, slightly modulating the optoelectronic properties of the inorganic network. However, the potential incorporation of large π -conjugated cations in low-DN perovskites as a result of the relaxation of the cation-size restrictions might pave the way to the discovery of innovative hybrid materials with optoelectronic properties resulting from the organic network.⁹ So far, a limited number of low-DN perovskites incorporating functionalized organic cations have been proposed, being the oligothiophene chromophore the pioneering cation.^{15,16} Other examples of functional organic cations include polyacetylene,¹⁷ polymerizable molecules,¹⁸ fullerene derivatives¹⁹ and photochromic molecules.²⁰

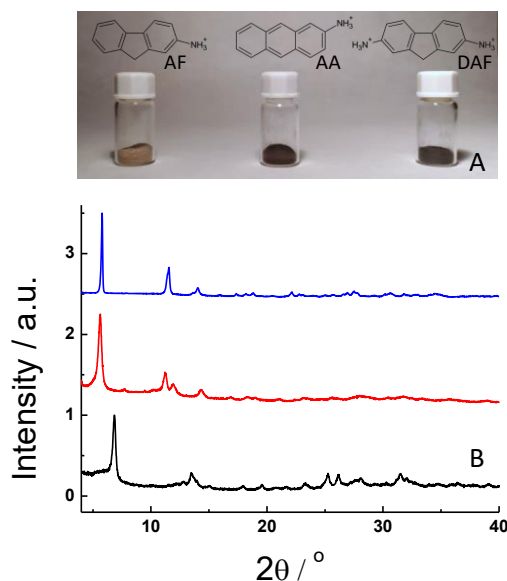


Figure 1. A) Photographs of the powders prepared with PbBr_2 and the different organic cations: AF (left), AA (center) and DAF (right). B) X-ray powder diffraction (XRD) data of the three compounds synthesized with ball milling: AF (blue line), AA (red line) and DAF (black line).

In this contribution, we report the preparation of three one-dimensional (1D) hybrid perovskites: $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$, $(\text{AA})_2\text{PbBr}_4$ and $(\text{DAF})\text{PbBr}_4$ with AF = 2-ammonium fluorene, AA = 2-ammonium anthracene and DAF = 2,7-diammonium fluorene. These low-DN perovskites were synthesized by a mechanochemical method to obtain a powder, and *via* the spin-coating method to prepare thin films. DFT calculations have revealed a strong contribution of the molecular orbitals of the 2-ammonium fluorene to both the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM). Furthermore, the emission spectra of the 1D perovskite thin films depict an intense photoluminescence signal assigned to the organic cations inserted within the inorganic network of PbBr_4^{2-} octahedra.

The organic cations employed in the synthesis of the hybrid perovskites are composed of three aromatic cycles with one (AF and AA) or two (DAF) ammonium groups directly attached to the cycles (see the molecular sketch in Figure 1A). These aromatic cations are characterized by a quasi-planar and rigid conformation and a

high fluorescence quantum yield. The considerable size of these cations prevents the formation of 3D perovskites and therefore low dimensional systems are favored. The precursors employed in the synthesis are lead bromide (PbBr_2) and the corresponding organic cation, mixed in a 1:2 (PbBr_2 :AF/AA) or 1:1 (PbBr_2 :DAF) molar ratio inside the ball mill at ambient atmosphere. Figure 1A shows an image of mechanochemically synthesized powders with different organic cations: AF (left), AA (center) and DAF (right). The powders are grey (AF) and black (AA and DAF) quite similar to the corresponding colors of the organic cations. Extensive details of the synthetic process have been included in the Supporting Information. Thermogravimetric analysis of the powders revealed a good thermal stability of the three compounds up to $\sim 225^\circ\text{C}$ with no considerable variation of the mass (see Figure S1). The weight loss begins at a temperature around 300°C for the three samples with a larger value for the powder prepared with AF (45 %) compared to that with AA or DAF (4 %).

X-ray diffraction (XRD) studies were performed to characterize the mechanochemically obtained crystalline powders. Figure 1B displays the experimental XRD powder patterns for the three samples at 298 K, with the more intense reflections appearing at 5.80° , 5.60° and 6.85° for powders prepared with AF, AA and DAF, respectively. Importantly, there is a sharp contrast in the quality of the X-ray diffractograms. Powders prepared with AF exhibited narrow and very intense peaks as compared to relatively noisy and broader reflection signals observed for powders obtained with AA and DAF. These results are an indication of the poor crystallinity of powders prepared with AA and DAF which precludes the complete elucidation of their structure. We have also tried other molar ratio of the precursors in the synthesis (PbBr_2 :AF - 1:1 and 1:3) to investigate the possibility of other stoichiometry of the prepared perovskite. However, the X-ray diffractograms show only reflection peaks from the precursors which suggests that the 1:2 ratio is the correct one in our perovskites.

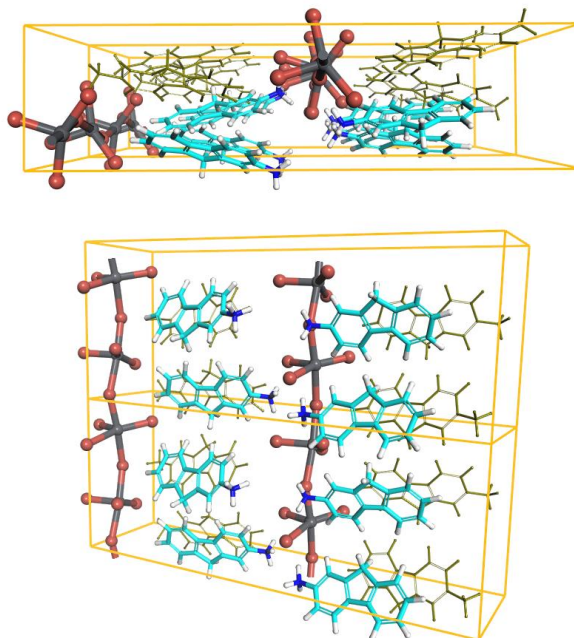


Figure 2. Crystal structure of $(AF)_2PbBr_4$ along the $[010]$ (upper) and $[100]$ (lower) planes showing the dimension of the unit cell.

The analysis of XRD data of materials synthesized with AF cations allowed us to determine the crystal structure of $(AF)_2PbBr_4$ hybrid perovskite (see Table S1). Figure S2 exhibits the Rietveld refinement of the crystal structure of $(AF)_2PbBr_4$ showing a good agreement between both experimental and simulated XRD patterns. $(AF)_2PbBr_4$ crystallizes within monoclinic symmetry ($I1C1$ space group) with lattice parameters of $a = 12.162 \text{ \AA}$, $b = 8.196 \text{ \AA}$ and $c = 31.376 \text{ \AA}$. Figure 2 displays the elucidated structure of $(AF)_2PbBr_4$, which corresponds to a one-dimensional (1D) hybrid perovskite comprising wires of inorganic $PbBr_4^{2-}$ separated by AF cations with alternating position of NH_3^+ groups. A similar structure has been recently published for a 1D perovskite with the A_2BX_4 stoichiometry.¹² In our 1D structure, the inorganic wires are not completely linear with a Pb-Br-Pb angle of $\sim 158^\circ$, likely as a result of the steric hindrance of AF cations. Notably, the obtained crystal structure is a reminiscence of a two-dimensional (2D) layered perovskite in which the parallel

PbBr_4^{2-} wires would merge. However, PbBr_4^{2-} wires are separated by a large distance, 5.52 Å, in 1D $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$, precluding the formation of bridging Pb-Br-Pb bonds. Thus, we suggest that the close distance between NH_3^+ groups and Br^- atoms required for the formation of stabilizing H-bond entails a strong steric hindrance between the aromatic skeleton of the cation and the inorganic octahedra which is ultimately responsible for the rupture of bridging Pb-Br-Pb bonds between the wires. We foresee that the insertion of a short alkyl chain (methyl or ethyl linkers) between the aromatic moiety and NH_3^+ could decrease the steric hindrance, allowing the formation of 2D layered perovskite using these voluminous cations. XRD patterns of synthesized powders employing AA revealed reflection peaks at similar 2θ values with respect to those of AF, indicating that AA cations organize with PbBr_6 octahedra in a similar way to that observed for $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ crystal structures. In the case of the powder prepared with DAF, the XRD pattern is comparable to that of $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ but the reflection peaks are shifted to larger 2θ values pointing out a smaller separation between the reflection planes. The existence of two side NH_3^+ groups in the DAF molecule implies that only one DAF dication is capable of balancing the negative charges of the inorganic PbBr_4^{2-} wires which might explain the closer distance between the PbBr_4^{2-} wires observed in the XRD patterns.

The identification of the oxidation state, chemical environment and relative fractions of the Pb, Br and N atoms comprising these hybrid perovskites was accomplished by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Figure S3 exhibits Pb 4f core level photoemission peaks, with $4f_{7/2}$ component at a binding energy of ~138.7 eV corresponding to Pb^{2+} (Pb-Br bonds). Regarding Br, Figure S3 shows the 3d photoemission peak which is clearly adjusted to one component peaking at 69.0 eV (Pb-Br bond). The relative area ratio of both peaks (Pb/Br) for the three powders is ~3.6 which fits well with the theoretical one of $(\text{AF}/\text{AA})_2\text{PbBr}_4$ or $(\text{DAF})\text{PbBr}_4$ stoichiometry. N 1s XPS signals depicted only one photoemission 1s peak at 402.5 eV in AF-prepared powders (Figure S4) as compared to two peaks at 402.5 and 400.0 eV in powders prepared with AA and DAF. The peak at 402.5 eV is attributed to

NH_3^+ groups while that at 400.0 eV can be assigned to the non-protonated NH_2 group. This result indicates that despite the severe protonation process with HBr performed for the three molecules (see the experimental part for details), NH_2 groups in AA and DAF molecules remain only partially protonated. In case of DAF dications, the double protonation is challenging due to the incorporation of two charges on the same molecule. Comparatively, the positive charge is likely delocalized within the aromatic ring in materials synthesized with AA cations as in the analogous acridine-based dyes, which removes the charge from the NH_3^+ group. Finally, the area of the N 1s peak was also compared to that of the Pb 4f core peak giving values of 1.3-1.7, reasonably close to the expected value ($\text{N/Pb} = 2$) for the stoichiometry of the crystal structures.

The electronic structure of $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ was investigated by calculating the projected density of states (PDOS) and the band structure within the generalized gradient approximation to density functional theory (DFT-GGA) using PBE exchange-correlation functional. A geometry optimization of the $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ structure has been performed from the atomic framework obtained in the Rietveld refinement. The obtained lattice parameters agree well with those derived from the XRD data revealing that the crystal structure is stabilized by the formation of three H-bonds with the ammonium group (Figure S5). Figure 3A shows the PDOS plot for $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ with the valence band maximum (VBM) dominated by Br 4p-orbitals and the conduction band minimum (CBM) comprised the Pb 6p-orbitals. Interestingly, the orbitals of the 2-ammonium fluorene have a significant contribution to both VBM and CBM which is in contrast to the typical energy-level arrangement in hybrid perovskites.²¹ In low-DN perovskites, the organic cations normally exhibit wider band gaps as compared to semiconducting inorganic networks resulting in a quantum well structure where the cations act as an insulator layer between the inorganic domains.²¹ In our $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ 1D perovskite, the energy levels of the π -conjugated cations are aligned with those of the quasi-linear wires of PbBr_4^{2-} which may be critical for an enhancement of the electron and hole mobility

in the perovskite structure. Figure 3B depicts the band structure of $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ showing that the calculated band gap is indirect (2.92 eV) with the top of the valence band at the G point and the bottom of the conduction band at the Z point of the Brillouin zone. Additionally, direct band gap transitions are also observed at similar energy (2.99 eV) at the Z and L points.

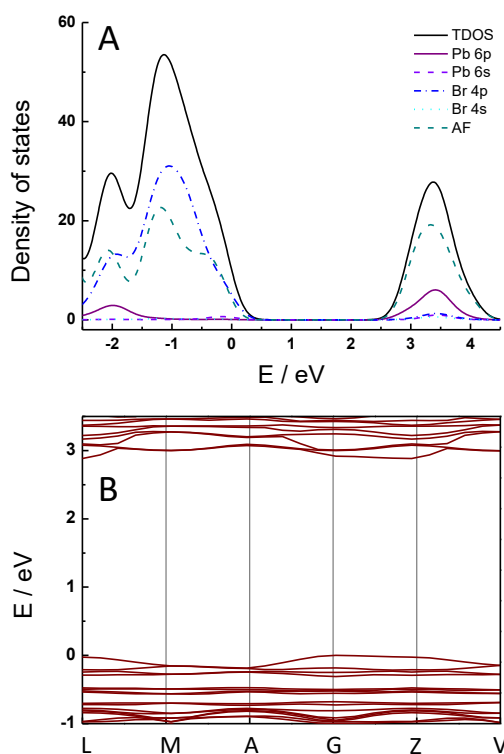


Figure 3. A) Partial density of states (DOS) plot for $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$, showing the 6p and 6s states of Pb, the 4p and 4s states of Br and all the orbital states from AF. The total DOS is also plotted (black line). B) Band structure of $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$.

Absorption and fluorescence measurements were carried out to investigate the photophysical properties of these hybrid materials. Figure 4A shows the Kubelka-Munk spectra ($F(R)$) of the three powders measured by using diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy. The spectrum for $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$ exhibits a notable decrease in

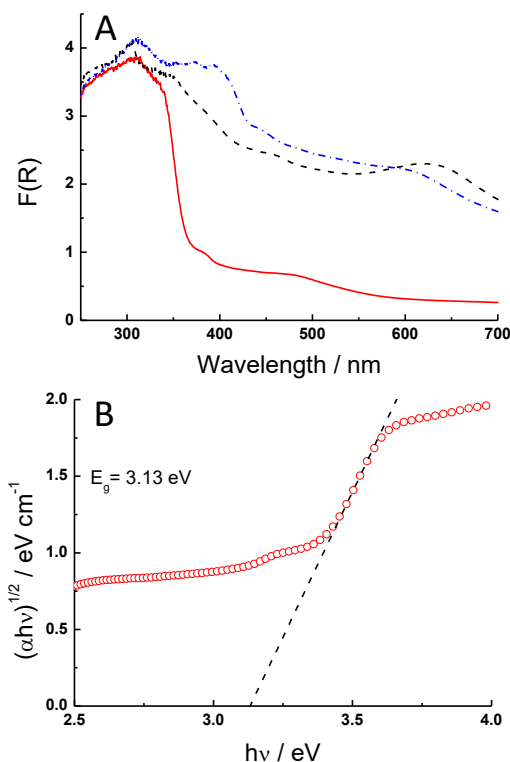


Figure 4. A) Kubelka-Munk spectra obtained from diffuse reflectance measurements of $(AF)_2PbBr_4$ (red solid line), $(AA)_2PbBr_4$ (black dashed line) and $(DAF)PbBr_4$ (blue dashed-dotted line). B) Tauc plot of the $(AF)_2PbBr_4$ compound showing an indirect band gap of 3.13 eV.

the absorption signal around 340 nm while the spectra for the other two powders display a broad absorption until 600 nm. The latter absorption in the visible region ($>350 \text{ nm}$) is attributed to the presence of protonated cations, AA and DAF, (see Figure S6) in which the charge delocalization in the aromatic rings is responsible for their strong absorption capacity. Additionally, the Kubelka-Munk spectra exhibit apparent maxima around 310 nm, associated to the excitonic peak of $(AF/AA)_2PbBr_4$ or $(DAF)PbBr_4$. The Tauc plot of $(AF)_2PbBr_4$, assuming an indirect band gap for this material (Figure 4B), allowed us to determine a band gap of 3.13 eV in good agreement with that obtained in DFT calculations (2.92 eV). Regarding the powders with AA and DAF, the peak at 310 nm is clearly overlapping with the absorption signal of the cations which hinders the identification of the band gap energy.

The precursors employed in the synthesis of the powders were dissolved in DMF and spin-coated on a quartz substrate to fabricate homogeneous thin films of 1D hybrid perovskites. XRD patterns displayed few reflections peaks with most intense lines at 5.75°, 5.33° and 6.84° for films prepared with AF, AA and DAF, respectively (Figure S7). The position of these reflection peaks is in excellent agreement with those obtained from the powders which confirmed the formation of the same crystalline structures. However, the reflection peaks from those films are wider with respect to those from the powder, which indicates a less crystalline material, especially in the materials with AA and DAF.

Figure 5A depicts the absorption spectra of the films exhibiting an intense and narrow peak at ~320 nm for all three compounds. This signal is assigned to an excitonic peak from the inorganic network since the main absorption peak of the organic cations appears below 300 nm.²²⁻²⁴ Low-DN perovskites (2D and 1D) typically exhibit sharp absorption peaks with high extinction coefficients which proves the formation of the 1D hybrid materials in our films.^{12,25} The two absorption peaks at 375 and 400 nm in films prepared using AA correspond to vibrational progressions attributed to the organic cation.^{23,26} Figure 5B displays the emission signals for each film disclosing relatively broad peaks centered at 372, 400 and 505 nm for the samples prepared with AF, DAF and AA, respectively. The emission signals can be attributed to the polycyclic cations inserted within the inorganic PbBr_4^{2-} network since there is an excellent agreement with the signals reported in literature for these protonated aromatic compounds.^{22,24,26,27} Emission signals from Pb^{2+} cations have been also detected in the same region but the absence of an A-absorption band from Pb^{2+} precludes this possibility.²⁸ It is worth noting the close proximity of the organic cations that might result in van der Waals interactions between the aromatic rings.²⁹ However, we do not observe the typical excimer-type emission of parent compounds, fluorene and anthracene, which might be explained due to the presence of the positive charge on the ammonium group. We anticipate that similar organic cations but with the ammonium groups separated from the

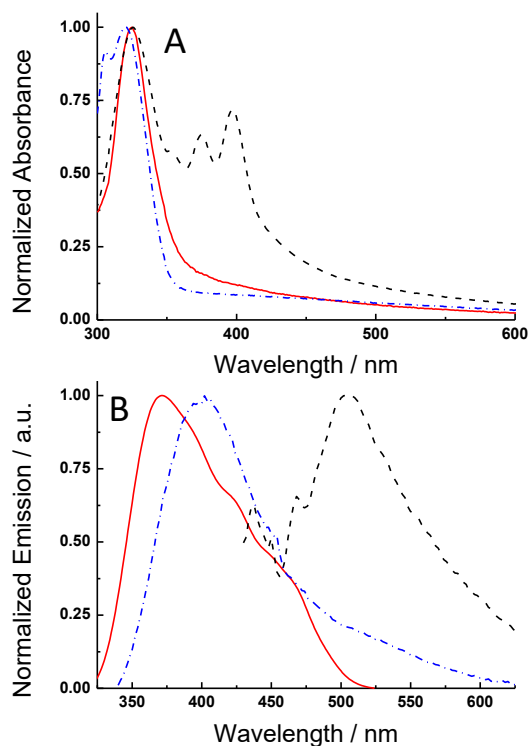


Figure 5. Absorption (A) and emission (B) spectra of thin films obtained with the spin-coating method of (AF)₂PbBr₄ (red solid line), (AA)₂PbBr₄ (black dashed line) and (DAF)PbBr₄ (blue dashed dotted line). $\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm.

aromatic rings by alkyl linkers i.e. ethyl or propyl moieties should exhibit excimer-type emission. On the other hand, we have neither detected the typical narrow fluorescence peak nor the broadband white-light emission originated from the inorganic network reported for low-DN perovskites in (AF/AA)₂PbBr₄ or (DAF)PbBr₄ materials. The absence of emission from the inorganic network of PbBr₄²⁻ wires can be ascribed to the strong geometrical distortions exerted by the large organic cations on the perovskite lattice.¹⁴ Thus, the polycyclic organic cations in our 1D perovskites play a fundamental role on the optoelectronic properties of these materials in opposition to the common situation in which the inorganic network of PbX₆ octahedra are responsible in perovskites emission.

In summary, we have successfully inserted three polycyclic aromatic cations into the inorganic network of a 1D perovskite. AF and AA cations or the DAF dication are excessively bulky to assemble into a 2D layered perovskite network and therefore quasi-linear PbBr_4^{2-} wires are formed. The size of the cation and more importantly, the accessibility of the NH_3^+ groups that generate H-bonds were proved to be decisive to control the dimensionality in such hybrid perovskites. Our results seem also to indicate that the incorporation of π -conjugated organic cations with appropriate energy levels into the inorganic structure can suppress the typical quantum well structure of low-DN perovskites. This strategy is particularly interesting for quasi-2D Ruddlesden-Popper perovskites which can offer several advantages as compared to 3D perovskites in the field of solar cells (but with a reduced charge carrier mobility since the organic cations act as energy barriers). Thin films of 1D hybrid perovskites exhibited an intense photoluminescence signal in the UV-Vis region attributed to the organic cations unlike the typical behavior of conventional perovskites in which the luminescence arises from the inorganic network. The incorporation of functionalized cations into the perovskite structures endow them with superior versatility which can pave the way for further potential applications that will be reported in due course.

Acknowledgments

G.M. thanks the Ministry of Economy and Competitiveness for a “Ramón y Cajal” contract (RYC-2013-12772). G.G.-E. thanks the Ministry of Education, Culture and Sport for a FPU fellowship (FPU14/05920). This work was financially supported by the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) through projects CTQ2014-56422-P, CTQ2016-78289-P and CTQ2017-84221-R, co-financed with FEDER funds. We are grateful to Vidal Barrón for his assistance with diffuse reflectance spectroscopy.

References

1. Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* (80-.). **2012**, 338 (6107), 643–647.
2. Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (21), 12956–13008.
3. Correa-Baena, J.-P.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Jacobsson, T. J.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10 (3), 710–727.
4. Mitzi, D. B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, 48, 1–121.
5. Mitzi, D. B. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, No. 1, 1–12.
6. Saidaminov, M. I.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Low-dimensional-networked metal halide perovskites: the next big thing. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (4), 889–896.
7. Saparov, B.; Mitzi, D. B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (7), 4558–4596.
8. Huang, H.; Bodnarchuk, M. I.; Kershaw, S. V.; Kovalenko, M. V.; Rogach, A. L. Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (9), 2071–2083.
9. Bekenstein, Y.; Koscher, B. A.; Eaton, S. W.; Yang, P.; Alivisatos, A. P. Highly luminescent colloidal nanoplates of perovskite cesium lead halide and their oriented assemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (51), 16008–16011.
10. Akkerman, Q. A.; Motti, S. G.; Srimath Kandada, A. R.; Mosconi, E.; D’Innocenzo, V.; Bertoni, G.; Marras, S.; Kamino, B. A.; Miranda, L.; De Angelis, F.; et al. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (3), 1010–1016.

11. Lerner, C.; Birkhold, S. T.; Moudrakovski, I. L.; Mayer, P.; Schoop, L. M.; Schmidt-Mende, L.; Lotsch, B. V. Toward fluorinated spacers for MAPI-derived hybrid perovskites: synthesis, characterization, and phase transitions of $(\text{FC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (18), 6560–6566.
12. Yuan, Z.; Zhou, C.; Tian, Y.; Shu, Y.; Messier, J.; Wang, J. C.; van de Burgt, L. J.; Kountouriotis, K.; Xin, Y.; Holt, E.; et al. One-dimensional organic lead halide perovskites with efficient bluish white-light emission. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14051.
13. Dohner, E. R.; Jaffe, A.; Bradshaw, L. R.; Karunadasa, H. I. Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (38), 13154–13157.
14. Cortecchia, D.; Neutzner, S.; Srimath Kandada, A. R.; Mosconi, E.; Meggiolaro, D.; De Angelis, F.; Soci, C.; Petrozza, A. Broadband emission in two-dimensional hybrid perovskites: the role of structural deformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (1), 39–42.
15. Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Design, structure, and optical properties of organic-inorganic perovskites containing an oligothiophene chromophore. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (26), 6246–6256.
16. Chondroudis, K.; Mitzi, D. B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (11), 3028–3030.
17. Hua, J.; Li, Z.; Lam, J. W. Y.; Xu, H.; Sun, J.; Qin, A.; Yuan, W.; Chen, H.; Wang, M.; Tang, B. Z. Induced chain alignment, efficient energy transfer, and enhanced light emission in functional polyacetylene-perovskite hybrids. *Macromolecules* **2005**, 38 (20), 8127–8130.
18. Takeoka, Y.; Asai, K.; Rikukawa, M.; Sanui, K. Incorporation of conjugated polydiacetylene systems into organic-inorganic quantum-well structures. *Chem. Commun.* **2001**, No. 24, 2592–2593.
19. Kawabata, Y.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M. Relationship between structure and optoelectrical properties of organic-

- inorganic hybrid materials containing fullerene derivatives. *Synth. Met.* **2009**, *159* (9–10), 776–779.
20. El Gemayel, M.; Börjesson, K.; Herder, M.; Duong, D. T.; Hutchison, J. A.; Ruzié, C.; Schweicher, G.; Salleo, A.; Geerts, Y.; Hecht, S.; et al. Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6330.
 21. Li, Y.; Zheng, G.; Lin, C.; Lin, J. New organic-inorganic perovskite materials with different optical properties modulated by different inorganic sheets. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (6), 1990–1996.
 22. van Houte, L. P.; van Grondelle, R.; Retèl, J.; Westra, J. G.; Zinger, D.; Sutherland, J. C.; Kim, S. K.; Geacintov, N. E. Excited state properties of the N-(deoxyguanosin-8-yl)-2-aminofluorene adducts. *Photochem. Photobiol.* **1989**, *49* (4), 387–394.
 23. Jones, R. N. The ultraviolet absorption spectra of anthracene derivatives. *Chem. Rev.* **1947**, *41* (2), 353–371.
 24. Manoharan, R.; Dogra, S. K. Unusual spectral shifts in the prototropic reactions of 2,7-diaminofluorene. *Can. J. Chem.* **1987**, *65* (9), 2013–2018.
 25. Zhang, S.; Lanty, G.; Lauret, J.-S.; Deleporte, E.; Audebert, P.; Galmiche, L. Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid nanolayer structure semiconductors. *Acta Mater.* **2009**, *57* (11), 3301–3309.
 26. Wang, R.; Yuan, L.; Macartney, D. H. A green to blue fluorescence switch of protonated 2-aminoanthracene upon inclusion in cucurbit[7]uril. *Chem. Commun.* **2005**, No. 47, 5867–5869.
 27. van Houte, L. P. A.; Bokma, J. T.; Lutgerink, J. T.; Westra, J. G.; Retèl, J.; van Grondelle, R.; Blok, J. An optical study of conformation of the aminofluorene-DNA complex. *Carcinogenesis* **1987**, *8* (6), 759–766.
 28. Kang, J. G.; Cusso, F.; Belliveau, T. F.; Simkin, D. J. Emission spectra and decay kinetics of the A-band emission from Pb^{2+} centres in KCl and KI single crystals. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1985**, *18* (24), 4753–4765.
 29. Saigusa, H.; Lim, E. C. Excimer formation in van der Waals dimers and

clusters of aromatic molecules. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29 (4), 171–178.

Supporting Information

Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials

Experimental Section

Materials & Methods. PbBr₂ (Sigma-Aldrich, 99.999 %), 2-aminofluorene (Sigma-Aldrich, 98 %), 2-aminoanthracene (Sigma-Aldrich, 96 %), 2,7-diaminofluorene (Sigma-Aldrich, >97 %), HBr (Sigma-Aldrich, 48 wt. % in H₂O, ≥99.99 %) and dimethylformamide (Sigma-Aldrich, anhydrous, 99.8 %) were commercially available and used as received without further purification.

Synthesis of (AF)Br, (AA)Br and (DAF)Br₂. 1 mmol 2-aminofluorene, 2-aminoanthracene or 2,7-diaminofluorene was dissolved in ethanol with a slight heating. While heating and stirring, an excess of HBr was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 15-20 min at ca. 60 °C, and after that, the solvent was evaporated in an oven at 100 °C.

Mechanochemical synthesis of the perovskite powders. The perovskite powders were synthesized by grinding the corresponding organic cation bromide ((AF)Br, (AA)Br and (DAF)Br₂) and PbBr₂ in a Retsch Emax electric ball mill for 30 min at 900 rpm, employing two 125 mL reaction chambers and 10 mm stainless steel balls. The total mass of the precursors in each reaction chamber was 1 g, with a molar ratio of 1:2 for the (AF)Br and (AA)Br cations and 1:1 for the (DAF)Br₂ cation.

Perovskite thin films preparation. The precursors were dissolved in DMF to form a solution with the same molar ratios than above. The concentration of the organic cations was 0.1 M in all cases. The concentration of PbBr₂ was 0.05 M when mixing it with (AF)Br and (AA)Br, and 0.1 M with (DAF)Br₂. The solutions were deposited

as thin films via the spin-coating method for 30 s at 2000 rpm using a hydrophobic quartz as substrate.

Characterization. X-ray diffraction (XRD) data of perovskites as both powder and thin film were collected at room temperature on a Bruker D8 Discover diffractometer operating at 40 kV and 40 mA and using Cu-K α radiation (1.54059 Å).

Absorption spectra of perovskites as thin film were recorded with a Cary 100 Bio UV-Visible spectrometer putting the substrates with the thin film perovskite directly into the receptacle for trays. A clean glass substrate was used as reference.

Steady-state photoluminescence spectra of perovskites as thin film were recorded with a FLS980 (Edinburgh Instruments) fluorescence spectrometer using a 450 W Xe1 xenon arc lamp and a R298P photomultiplier as detector.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements of perovskite powders were carried out in a PHOIBOS 150 MCD (SPECS) spectrometer with a non-monochromatic X-ray source (Aluminum K α line of 1486.6 eV energy and 300 W), placed perpendicular to the analyzer axis. All measurements were made in an ultra-high vacuum (UHV) chamber.

Diffuse-reflectance spectra of perovskites as powder were performed using a Cary 5000 spectrometer with a Pb Smart NIR detector for extended photometric range (200 to 1000 nm). BaSO $_4$ was used as non-absorbing reflectance reference.

Thermal analysis of the powders was performed by simultaneous TG-DSC measurements using a System Setaram Setsys 12 TGA instrument. Samples were heated at a rate of 5 °C·min $^{-1}$ in N $_2$ (40 mL·min $^{-1}$) at the temperature range 30-800 °C.

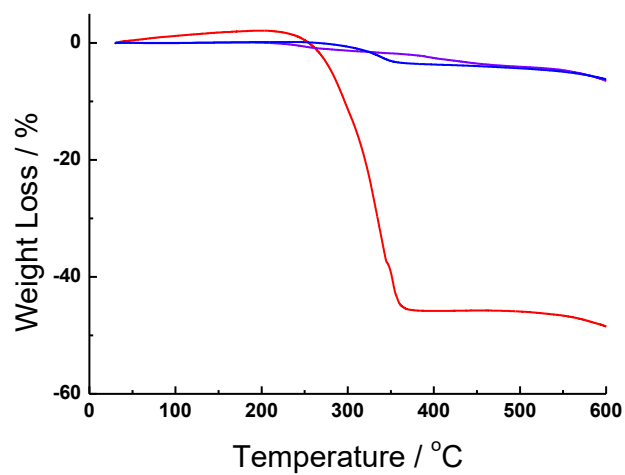


Figure S1. Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the synthesized powders with AF (red line), AA (violet line) and DAF (blue line).

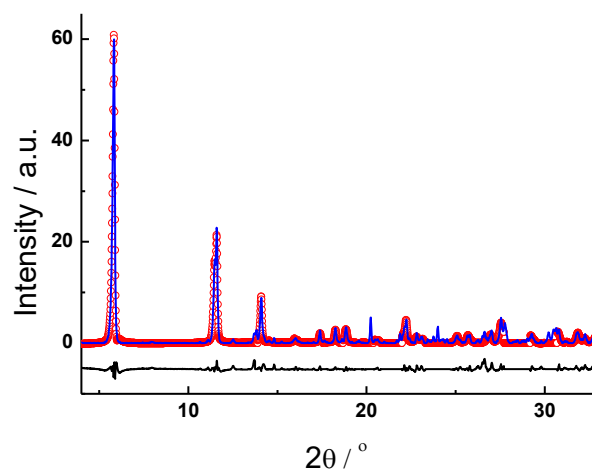


Figure S2. Rietveld refinement of the XRD pattern of $(\text{AF})_2\text{PbBr}_4$.

Table S1. Crystal data and structure refinement of (AF)₂PbBr₄ at 298 K.

Chemical formula	PbBr ₄ C ₂₆ H ₂₄ N ₂
Wavelength	1.5405262 Å
Crystallographic system	Monoclinic
Space group	<i>I1C1</i>
Unit-cell dimensions	$a = 12.16 \pm 0.03$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.20 \pm 0.02$ Å $\beta = 90.84 \pm 0.01^\circ$ $c = 31.38 \pm 0.08$ Å $\gamma = 90^\circ$
Density	1.893 g/cm ³
Z	4
Absorption coefficient	
2 θ range for data collection	4-33.5 deg
Time per step/sec.	288
Refinement method	Rietveld
R _{wp}	0.064
R _{wb}	0.07
R _p	0.16

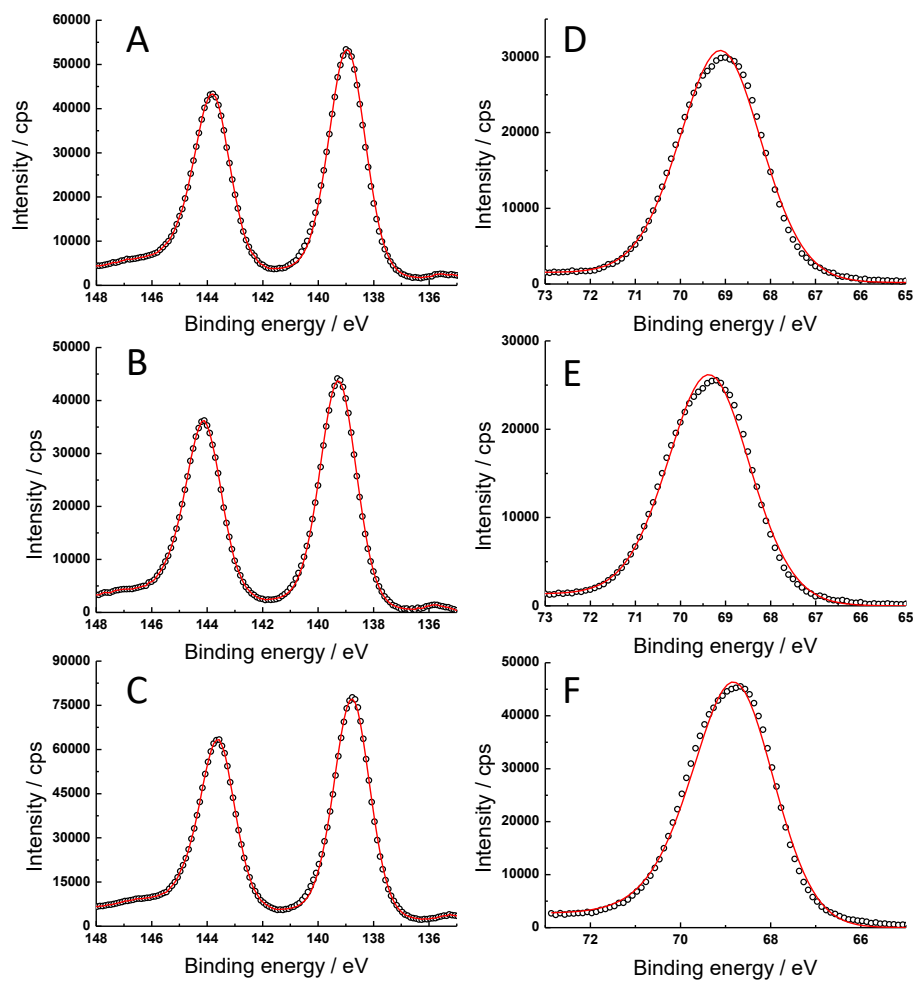


Figure S3. XPS spectra of Pb 4f (A-C) and Br 3d (D-F) of the synthesized powders with 2-ammonium fluorene (A and D), 2-ammonium anthracene (B and E), and 2,7-diammonium fluorene (C and F) cations.

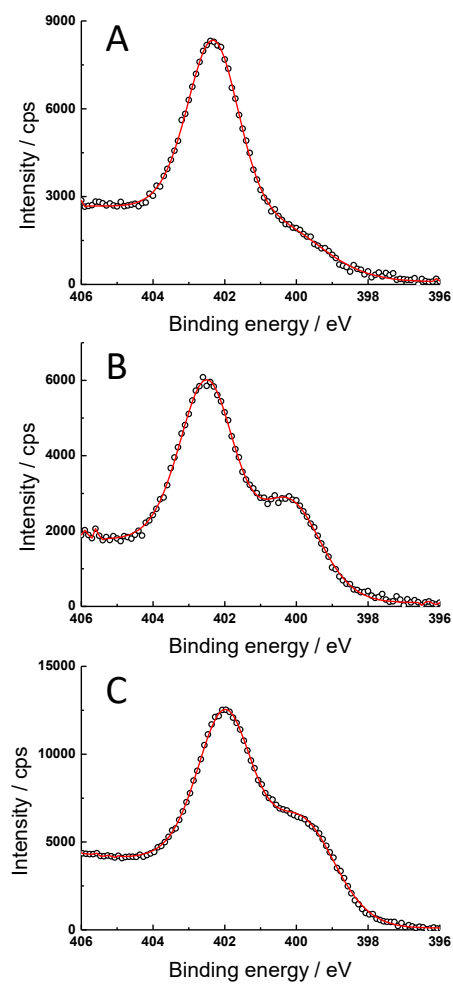


Figure S4. XPS spectra of N 1s of the synthesized powders with 2-ammonium fluorene (A), 2-ammonium anthracene (B), and 2,7-diammonium fluorene (C) cations.

XPS measurements of the protonated organic compounds

We have performed XPS experiments for the as-prepared (AF)Br, (AA)Br and (DAF)Br₂ compounds after protonation. Figure S5 displays the N 1s photoemission peaks attributed to NH₃⁺ groups (402.5 eV) and non-protonated NH₂ groups (400.0 eV) for the three organic compounds. The percentage of the non-protonated species that can be considered as impurity since do not participate in the formation of the perovskite material can be calculated from the relative area between the two peaks. Thus, the percentage of the non-protonated form is 15 % in the case of the AF and around 30 % for the AA and DAF compounds.

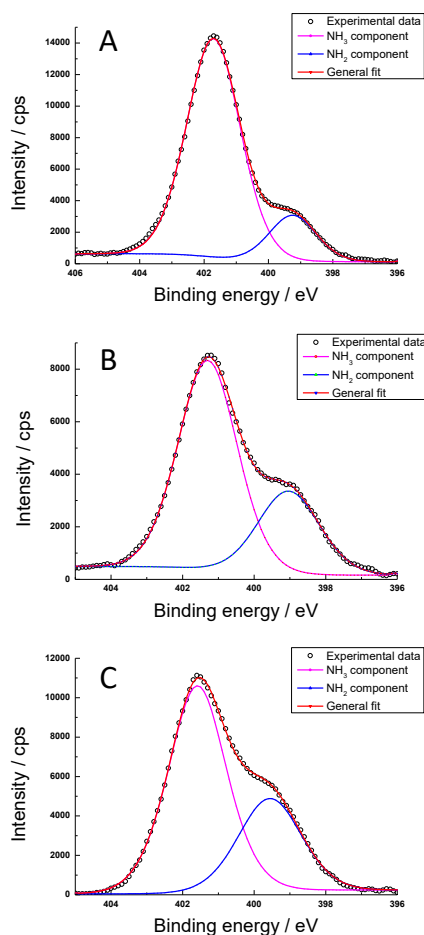


Figure S5. XPS spectra of N 1s of the 2-ammonium fluorene (A), 2-ammonium anthracene (B), and 2,7-diammonium fluorene (C) compounds after protonation with HBr.

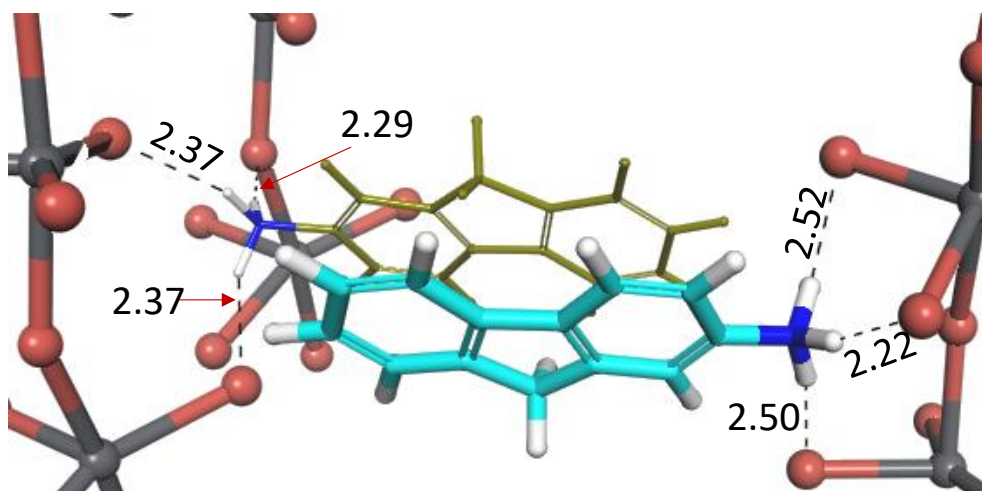


Figure S6. Partial view of the crystal structure of (AF)₂PbBr₄ showing the Br-H distances (in Å) that allow the formation of H-bonds.

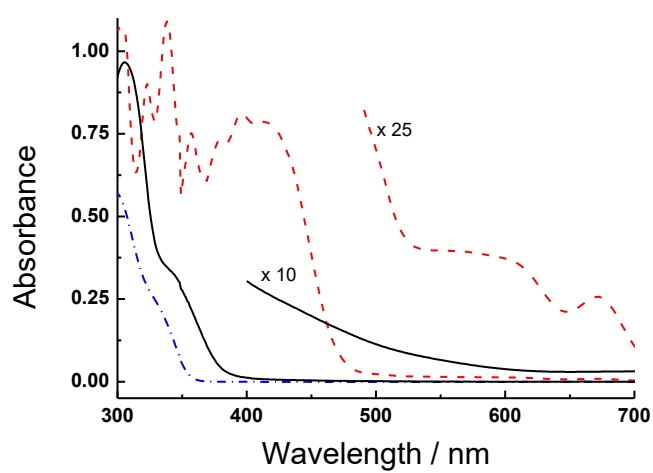


Figure S7. Absorption spectra of the AF (dashed-dotted blue line), AA (dashed red line) and DAF (solid black line) cations in water solution.

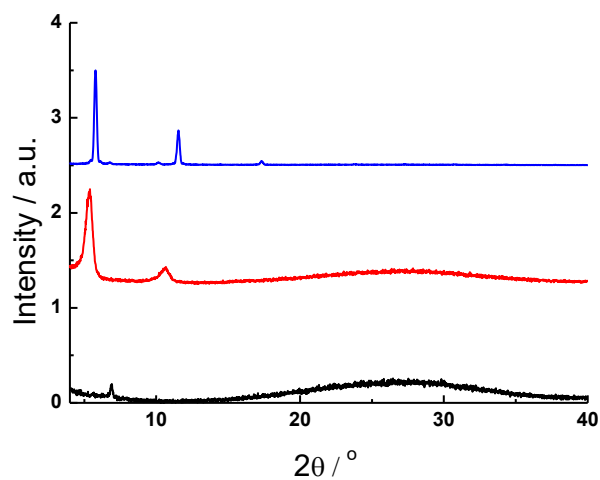


Figure S8. X-ray diffraction (XRD) data of the films synthesized with the AF (blue line), AA (red line) and DAF (black line) cations.

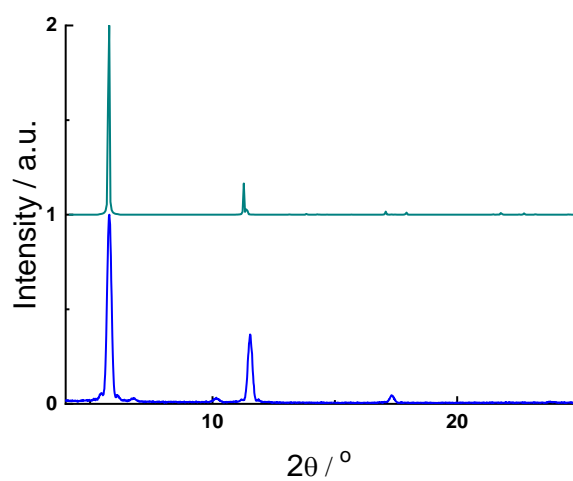


Figure S9. Experimental (blue line) and theoretical with preferential orientation along the $\langle 100 \rangle$ direction (green line) X-ray diffractograms of the AF₂PbBr₄ structure in the thin films.

Table S2. Refined atomic position for (AF)₂PbBr₄ crystal structure at 298 K.

Atom	x	y	z
Pb	0.2785(0)	0.2783(0)	0.5376(5)
Br1	0.0832(0)	0.1952(0)	0.5220(5)
Br2	0.3282(0)	0.340(3)	0.4585(8)
Br3	0.3081(0)	0.0062(0)	0.5776(0)
Br4	0.1965(0)	0.506(0)	0.5833(0)
N1	0.068(4)	0.8587(0)	0.6064(3)
C	0.054(4)	0.877(2)	0.6513(6)
C	0.129(3)	0.810(1)	0.6807(0)
C	0.107(3)	0.819(1)	0.7245(0)
C	0.178(3)	0.7690(6)	0.7610(0)
C	0.113(3)	0.8138(0)	0.7987(0)
C	0.145(3)	0.8053(4)	0.8416(5)
C	0.081(3)	0.8811(0)	0.8723(8)
C	-0.018(3)	0.9546(0)	0.8602(7)
C	-0.049(3)	0.9608(0)	0.8169(4)
C	0.020(3)	0.8943(0)	0.7862(0)
C	0.016(3)	0.8973(9)	0.739(5)
C	-0.057(4)	0.968(2)	0.7101(7)
C	-0.037(3)	0.961(1)	0.6663(8)
N2	0.060(2)	0.4503(0)	0.9418(0)
C	0.076(2)	0.4222(0)	0.8973(5)
C	0.172(2)	0.3473(0)	0.8839(0)
C	0.185(1)	0.3061(0)	0.8410(0)
C	0.1039(6)	0.3454(0)	0.8111(0)
C	0.0981(8)	0.3266(0)	0.7642(2)
C	0.1714(3)	0.2639(0)	0.7348(3)
C	0.1494(3)	0.2784(0)	0.6909(2)
C	0.053(1)	0.3558(0)	0.6770(3)
C	-0.022(1)	0.408(0)	0.7067(0)
C	0.0014(6)	0.3926(0)	0.7502(1)
C	-0.058(1)	0.4665(0)	0.7862(2)
C	0.0107(1)	0.4220(0)	0.8240(3)
C	-0.0045(2)	0.4650(0)	0.8668(2)

Table S3. Anisotropic atomic displacement parameters (\AA^2) (AF) $_2$ PbBr $_4$ crystal structure at 298 K.

Atom	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Pb	25.87529 \pm 0.00549	14.06006 \pm 0.00000	25.28907 \pm 0.00000	37.96693 \pm 0.00000	15.75096 \pm 0.00000	-19.67543 \pm 0.18469	-10.15347 \pm 0.18787
Br1	14.68207 \pm 0.00000	3.65426 \pm 0.00000	11.02698 \pm 0.00000	29.44301 \pm 0.00000	-2.31574 \pm 0.00000	-12.24200 \pm 0.00000	2.89775 \pm 0.00000
Br2	7.63229 \pm 0.39496	4.69217 \pm 0.15045	4.61357 \pm 0.00000	13.66356 \pm 0.03274	-2.39132 \pm 0.06962	-1.85032 \pm 0.07788	2.59807 \pm 0.12778
Br3	88.39648 \pm 0.00000	48.70863 \pm 0.00000	65.54611 \pm 0.00000	153.10199 \pm 0.00000	-52.83840 \pm 0.00000	-81.79434 \pm 0.00000	75.18953 \pm 0.00000
B4	15.75764 \pm 1.23288	3.49646 \pm 0.00000	34.64651 \pm 0.48062	9.09707 \pm 0.00000	0.90464 \pm 0.38725	-14.24729 \pm 0.00000	-1.02511 \pm 0.32019
N	6.51300 \pm 1.62704	6.43514 \pm 0.57943	9.67970 \pm 0.22721	3.51558 \pm 0.12229	2.56828 \pm 0.00000	0.81136 \pm 0.15130	3.18186 \pm 0.26941
C	28.11273 \pm 4.86329	24.60078 \pm 0.00000	4.11029 \pm 0.00000	56.55812 \pm 1.89547	-0.77659 \pm 0.37570	-3.11747 \pm 0.00000	32.25853 \pm 0.00000
C	5.07646 \pm 1.36237	4.73327 \pm 0.49050	3.36758 \pm 0.00000	7.13438 \pm 0.20364	-2.37214 \pm 0.16484	-1.66327 \pm 0.00000	0.28631 \pm 0.00000
C	10.71960 \pm 2.59340	8.81717 \pm 0.81712	7.41098 \pm 0.00000	15.64670 \pm 0.59523	-6.35942 \pm 0.30999	3.66284 \pm 0.00000	-9.47706 \pm 0.44720
C	12.27075 \pm 4.69280	18.06380 \pm 1.82796	1.64204 \pm 0.07457	17.34680 \pm 0.00000	-3.84023 \pm 0.00000	0.07837 \pm 0.00000	8.43524 \pm 0.00000
C	113.08900 \pm 63.40757	8.60315 \pm 0.00000	1.72145 \pm 0.13121	329.64327 \pm 24.71247	-3.13134 \pm 0.00000	-12.04809 \pm 0.00000	26.32167 \pm 12.04043
C	9.56462 \pm 1.78233	6.30341 \pm 0.20549	18.33877 \pm 0.66375	4.03083 \pm 0.00000	1.02239 \pm 0.61890	-8.34352 \pm 0.22389	-0.63288 \pm 0.33503
C	58.27204 \pm 1.36385	2.90393 \pm 0.53154	2.16809 \pm 0.00000	169.71731 \pm 0.00000	-1.13936 \pm 0.24370	-14.37242 \pm 0.00000	0.35778 \pm 1.14692
C	12.32061 \pm 0.61877	4.32531 \pm 0.24117	5.53410 \pm 0.00000	26.82970 \pm 0.00000	1.85312 \pm 0.16762	0.32954 \pm 0.04996	-9.04551 \pm 0.48044
C	6.22087 \pm 3.88971	12.47732 \pm 1.50458	1.91738 \pm 0.04169	4.10742 \pm 0.18413	1.92818 \pm 0.20290	-1.30670 \pm 0.15161	-5.33622 \pm 0.54777
C	9.18337 \pm 0.11218	11.93876 \pm 0.00000	1.94283 \pm 0.04373	13.50738 \pm 0.00000	-0.85818 \pm 0.00000	1.09396 \pm 0.16808	-5.29332 \pm 0.00000
C	14.14033 \pm 0.00000	19.62173 \pm 0.00000	18.82889 \pm 0.00000	4.21120 \pm 0.00000	-18.30570 \pm 0.00000	-8.79266 \pm 0.00000	8.36545 \pm 0.00000
C	8.02627 \pm 4.74181	15.82937 \pm 1.83589	3.18265 \pm 0.00000	5.23520 \pm 0.21626	-3.86207 \pm 0.34382	-1.28463 \pm 0.00000	5.88190 \pm 0.18389
C	18.47874 \pm 4.45382	5.14208 \pm 0.53850	8.53183 \pm 0.30390	41.93737 \pm 1.62208	1.64831 \pm 0.22488	-13.88436 \pm 0.44322	6.29895 \pm 0.00000
N	6.51300 \pm 1.62704	6.43514 \pm 0.57943	9.67970 \pm 0.22721	3.51558 \pm 0.12229	2.56828 \pm 0.00000	0.81136 \pm 0.15130	3.18186 \pm 0.26941
C	11.88119 \pm 0.00000	8.94867 \pm 0.00000	9.51474 \pm 0.00000	17.50313 \pm 0.00000	6.56805 \pm 0.00000	4.98894 \pm 0.00000	11.17834 \pm 0.00000
C	6.87891 \pm 0.01114	2.81604 \pm 0.00000	9.17306 \pm 0.00000	8.62336 \pm 0.00000	0.30065 \pm 1.50166	-1.55593 \pm 0.40065	-0.74148 \pm 0.38091
C	11.89058 \pm 5.55692	2.68042 \pm 0.00000	6.35914 \pm 0.84447	26.55446 \pm 1.99449	-2.64369 \pm 0.00000	3.78035 \pm 1.53815	-2.42890 \pm 0.00000
C	13.83688 \pm 1.44505	10.30216 \pm 0.00000	24.39582 \pm 0.56335	6.92581 \pm 0.00000	-11.09592 \pm 0.64110	-12.34949 \pm 0.00000	3.97547 \pm 0.00000
C	13.84785 \pm 4.58471	13.96535 \pm 0.71851	5.92495 \pm 0.24661	22.10840 \pm 1.61744	-8.04401 \pm 0.33905	-7.69731 \pm 0.29258	15.74433 \pm 0.85094

C	5.35119 ± 1.34656	4.44494 ± 0.43944	8.16283 ± 0.28716	3.36871 ± 0.00000	5.09972 ± 0.27537	-2.87136 ± 0.17529	-2.56368 ± 0.15933
C	15.94391 ± 2.57407	3.69013 ± 0.50417	13.50244 ± 0.23024	30.69793 ± 0.83634	0.00874 ± 0.00000	17.22121 ± 0.06517	2.25154 ± 0.00000
C	8.87098 ± 9.02669	21.94603 ± 3.51548	1.33492 ± 0.00000	3.42851 ± 0.15828	0.78229 ± 0.02072	0.58978 ± 0.03441	3.46937 ± 0.21961
C	18.68069 ± 2.45748	23.88242 ± 0.00000	1.77376 ± 0.08050	31.05490 ± 0.95442	2.21910 ± 0.00000	-0.50211 ± 0.13899	23.15597 ± 0.00000
C	22.05197 ± 140.03487	50.72157 ± 54.59103	1.50965 ± 0.03655	13.91464 ± 0.38143	-0.33147 ± 0.00000	0.72993 ± 0.00000	0.13318 ± 0.00000
C	76.96171 ± 22.66931	26.28411 ± 3.90105	2.49517 ± 0.32930	199.97509 ± 7.92075	3.68296 ± 0.13420	-13.67784 ± 0.78780	-70.80140 ± 7.36518
C	7.76167 ± 0.93247	0.72473 ± 0.04397	13.87990 ± 0.14750	8.65146 ± 0.32925	0.72440 ± 0.00000	-9.57618 ± 0.25406	-0.91480 ± 0.00000
C	49.83114 ± 9.52617	5.01664 ± 0.63387	3.35185 ± 0.00000	141.63016 ± 3.65836	1.83884 ± 0.20704	-6.68800 ± 0.65311	18.25945 ± 0.00000



DOI: 10.1039/C9NR06092H

Mechanochemical synthesis of three double perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$

Gonzalo García-Espejo,[†] Daily Rodríguez-Padrón,[‡] Rafael Luque,[‡] Luis Camacho,^{*†} and Gustavo de Miguel^{*†}

[†] Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, IUQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

[‡] Departamento de Química Orgánica, Grupo FQM-383, Instituto Universitario de Investigación de Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, Córdoba, España

Abstract: A wide majority of the organic-inorganic hybrid perovskites employed in photovoltaics contains Pb, which is a negative issue due to its high toxicity and the low stability of the Pb-based three-dimensional (3D) perovskites. The double perovskites or “elpasolites” with formula $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ arise as an alternative to avoid the use of Pb, however, not many of the theoretically predicted structures have been synthesized so far due to several synthetic issues as, for example, the formation of stable side products. Herein, we report the synthesis of three double perovskites, $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$, through a highly efficient and reproducible mechanochemical approach: the high energy ball milling. This synthetic approach does not require the use of organic solvents so it is a greener method than those reported for other double perovskites. The $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ double perovskites were synthesized with a high purity as proven in the X-ray diffraction (XRD) and fluorescence (XRF) measurements. However, the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite was obtained in mixture with $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$, a side product of the reaction. Several attempts to prepare the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite by using other synthetic methods have been unsuccessful due to the low formation enthalpy of the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ side product and only the hydrothermal method has obtained $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ in mixture with other compounds. We believe that the low temperature required in the ball milling synthesis is the key factor that allows the formation of the antimony double perovskite. $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ is a brown powder with a bandgap energy of 1.93 eV obtained with diffuse reflectance measurements. The three powders exhibit a very high stability with no changes at all in the crystal structure after several months stored at room temperature and ambient humidity.

Hybrid organic-inorganic perovskites have emerged in the last few years as very promising light absorbers for photovoltaic applications due to the outstanding progress of the power conversion efficiency (PCE), reaching values above 23 %.¹⁻³ The archetypal perovskites employed in photovoltaics are three-dimensional (3D) materials with formula ABX_3 where the BX_6 octahedra are linked along all three directions of the space. However, other types of perovskite related materials which are classified according to the specific connectivity among the BX_6 octahedra are being employed in photovoltaics as well. For example, the two-dimensional (2D) perovskites with formula A_2BX_4 where the BX_6 octahedra only share corners in two dimensions, creating an assembly of inorganic octahedra planes alternated with ammonium-based cation planes. Other examples include the Ruddlesden-Popper phases with general formula $A'_2A_{n-1}BX_{3n+1}$, where A' is a large organic cation, and whose structure comprises a mixture of 3D and 2D perovskites.⁴ However, the fact that most of perovskite related materials contain Pb in their chemical composition is very controversial due to the high toxicity of this element and the instability of the Pb-based perovskites.^{5,6}

Among the potential alternatives to the Pb-based perovskites in photovoltaics, the double perovskites, or elpasolites, with the general formula $A_2BB'X_6$ have attracted considerable attention in the last few years. The total charge of the B and B' cations should be 4+, providing a wide range of combinations of mono and trivalent cations. The interest in double perovskites has been also motivated by their ability to preserve the 3D network of corner-sharing octahedra, retaining the properties of 3D ABX_3 materials.⁷ Furthermore, the double perovskites normally exhibit a better stability against degradation than the Pb-based ones which helps to overcome the major handicap for the future commercialization of the perovskite devices.⁸⁻¹⁰ Additionally, the double perovskites have demonstrated their potential application in other fields, as in photodetectors^{9,11} or as photocatalysts.¹² Nevertheless, among the wide variety of potential double perovskites, only a small fraction of them has been successfully synthesized due to synthetic issues related to the presence of side reactions. Thus, the majority of the already synthesized double perovskites include

the trivalent Bi^{3+} cation as for example $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$,^{13–16} $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$,¹³ $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$,^{17,18} $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$,⁸ $\text{MA}_2\text{AgBiBr}_6$,¹⁹ $\text{MA}_2\text{AgBiI}_6$,²⁰ $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$,²¹ and $\text{MA}_2\text{KBiCl}_6$.²²

Within this interest in double perovskite, the incorporation of Sb as a trivalent cation into the double perovskite structure has been lately attempted with moderate success.^{23,24} Theoretical calculations have shown a reduced band gap energy (E_g) in Sb-based double perovskites which explains the relevance for these particular compounds in photovoltaics.^{24,25} The $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgSbI}_6$ hybrid organic-inorganic perovskite has been synthesized through a solid-state reaction showing a $E_g = 1.93$ eV, which is too high for harvesting the infrared region of the solar spectrum.²⁶ Additionally, the $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ double perovskite has been synthesized by a solid-state process (powder) or *via* a hydrothermal method (single crystals) but still with a large band gap, $E_g = 2.54$ eV.²⁷ Theoretical calculations have predicted that the replacement of Cl^- by Br^- or I^- in the $\text{Cs}_2\text{AgSbCl}_6$ double perovskite would offer band gap values closer to the optimal ones for photovoltaics.²⁵

The double perovskites are normally synthesized as thin films by means of the spin-coating method or as monocrystals by precipitation.^{14,15,21,28} Several attempts to perform the synthesis of newly designed double perovskites by the hydrothermal, solvent evaporation or solid state sintering methods have been unsuccessful due to the existence of a layered $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ structure with a similar formation energy.^{21,29} Thus, the reaction of the appropriate precursors produces mixtures of the $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ and $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ phases or exclusively the formation of the undesired $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ structure. In this context, the synthesis conditions employed in the preparation of the double perovskite seems to be critical for obtaining the intended material. Among the vast arsenal of synthetic methods employed in Pb-based perovskites, the mechanochemical synthesis,^{30–35} also known as mechanochemistry, appears as a solventless method that may assist to the formation of the desired double perovskite and with the additional benefit of a great reduction of the reaction time and resources like reactants and energy. Indeed, a wide variety of materials has been produced by using mechanochemistry, for example supported metal nanoparticles, composite

nanomaterials, MOFs (metal organic frameworks) and metal oxide nanoparticles.^{36–}

39

Herein, we report an efficient and reproducible mechanochemical approach for the synthesis of polycrystalline inorganic or organic-inorganic hybrid double perovskites. The precursors used in the mechanosynthesis were bromide-derivative salts: CsBr and MABr (MA = methylammonium) for the A⁺ cation, TlBr and AgBr for the B⁺ cation, and BiBr₃ and SbBr₃ for the B³⁺ cation. These precursors were mixed in a 2:1:1 molar ratio according to the A₂BB'X₆ composition in a high energy ball mill under ambient conditions in order to generate polycrystalline powders of three double perovskites, Cs₂AgBiBr₆, MA₂TlBiBr₆ and Cs₂AgSbBr₆. The reaction yield in the two first materials was close to 100 % and lower for the last double perovskite since some precursors and side phases were present in the powder after the grinding process. All three powders were exhaustively characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectrons spectroscopy, X-ray fluorescence and time-resolved fluorescence spectroscopy.

Figure 1 shows a photograph of the mechanochemically synthesized powders resulting when mixing in a 2:1:1 molar ratio CsBr, AgBr and BiBr₃ (intense-orange powder, left, **1**), CsBr, AgBr and SbBr₃ (brown powder, center, **2**), and MABr, TlBr and BiBr₃ (red powder, right, **3**). Apart from the intrinsic heat derived from the ball milling process, all the three powders were obtained at room temperature with no further annealing and neither other synthetic protocols, as for example precipitation.¹³ The colors of the obtained powders are different than those of the used precursors, CsBr, SbBr₃ and MABr are white and AgBr, BiBr₃ and TlBr are yellow, suggesting the formation of new chemical compounds. Moreover, there is a good agreement in the color of the intense-orange and red powders with those reported for the already synthesized double perovskites Cs₂AgBiBr₆ and MA₂TlBiBr₆, respectively.^{13,15,21,28}



Figure 1. Photograph of the three powders mechanochemically synthesized by ball milling at room temperature. From left to right: CsBr + AgBr + BiBr₃, CsBr + AgBr + SbBr₃ and MABr + TlBr + BiBr₃.

To evaluate the thermal stability of the prepared powders, a thermogravimetric analysis (TGA) was conducted for each sample (Figure S1). The curve of powder **1** shows a great stability up to 500 °C, with a subsequent weight loss at higher temperatures, dropping to 50 % at the end of the studied range (800 °C). This behavior is quite similar to that observed in the Cs₂AgBiBr₆ double perovskite.²⁸ However, in the case of powders **2** and **3**, a significant weight loss starts at lower temperatures: 300-350 °C. Regarding powder **2**, its weight loss undergoes a fall in two steps, being the total loss of 30 % at about 500 °C, and of 45 % at 800 °C. The curve of powder **3** only exhibits one drop from 300 °C to 550 °C, with a reduction of weight of about 90 %, remaining stable up to 800 °C.

In order to analyze the crystalline structure of the prepared powders, X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out. Figure 2 displays the experimental diffractograms of powders **1** and **3** together with the simulated ones for the Cs₂AgBiBr₆ and MA₂TlBiBr₆ double perovskites.^{13,21} The position and relative intensities of the experimental reflection peaks fit well with those of the calculated diffractograms demonstrating the successful synthesis of the Cs₂AgBiBr₆, **1** (*Fm* $\bar{3}$ *m*)^{13,15} and MA₂TlBiBr₆, **3** (*Fm* $\bar{3}$ *m*) double perovskites.²¹ The high signal-to-noise ratio together with the very narrow reflection peaks indicate the high crystallinity of the obtained powders with no amorphous phases. Except for a very

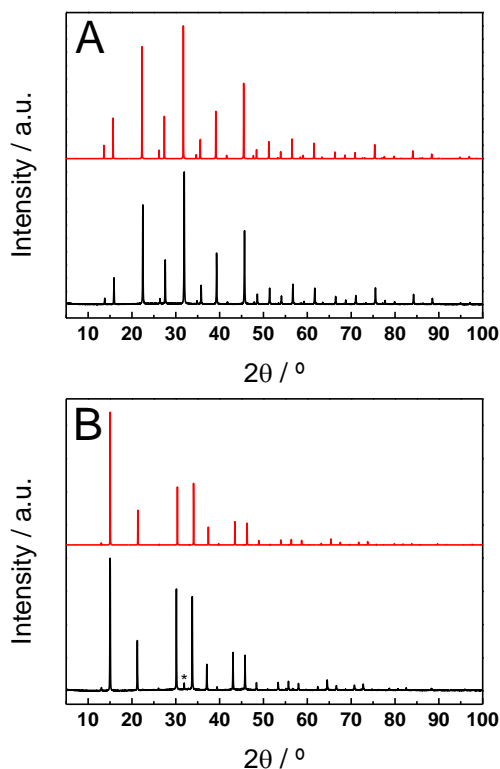


Figure 2. Experimental X-ray diffractograms (black lines) of **1** (A) and **3** (B) and simulated X-ray patterns (red lines) of the double perovskites $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (A) and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ (B). The star in panel B indicates a reflection peak from the precursor TlBr .

low intensity peak at 31.9° in powder **3** which is attributed to the precursor TlBr (marked with a star in Figure 2B), the synthesized $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ double perovskites do not contain other crystalline phases or traces of precursors due to the absence of additional reflection peaks. This is particularly interesting for the $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ double perovskite since the hydrothermal method previously employed had yielded a mixture containing significant quantities of the yellowish $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ crystal phase.²¹ Thus, the mechanochemical method produces a complete reaction of the precursors with no side compounds. The previous results are a proof of concept for the employment of high energy ball milling as a fast, clean and reproducible method to synthesize potential novel kinds of double perovskites.

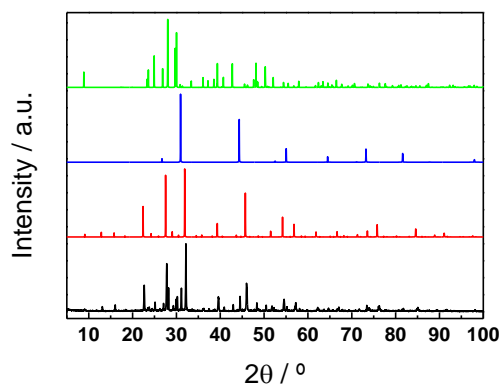


Figure 3. Experimental diffractogram (black line) of powder **2** and simulated XRD patterns of CsAgBr₂ (green line), AgBr (blue line) and Cs₃Sb₂Br₉ (red line).

Regarding powder **2** synthesized with SbBr₃ instead of BiBr₃, the recent interest in Sb-based double perovskites derives from the theoretically calculated reduction of the band gap energy with respect to the Bi-based double perovskites.²⁵ Thus, the synthesis of the Cs₂AgSbBr₆ material has been previously attempted but only one article has reported the challenging formation of this material mixed with other side products as a consequence of its low stability.²⁴ However, the Cs₂AgBi_{1-x}Sb_xBr₆ mixed cation double perovskite (with $x \leq 0.4$) has been successfully prepared showing a decrease of the band gap up to 1.87 eV for $x = 0.375$.^{23,40} The reason of the thermodynamically instability of Cs₂AgSbBr₆ is attributed to the high tendency for decomposition into the supposedly more stable 2D layered Cs₃Sb₂Br₉ structure, although the theoretical calculation were inconclusive.²⁹ Thus, X-ray diffraction measurements are revealed as a critical tool to assess the nature of the crystal phases obtained in powder **2**. The experimental diffractogram of **2** (black line) is showed in Figure 3, together with the simulated ones of the potential side products of the reaction: CsAgBr₂ (green line), AgBr (blue line) and Cs₃Sb₂Br₉ (red line). The quick comparison among the experimental and simulated peaks seems to indicate that the obtained powder is a mixture of all previously mentioned side compounds. Indeed, the two peaks at 30.9° and 44.5° are attributed to the AgBr precursor, several others

including those at 24.9° , 28.0° and 42.7° are assigned to CsAgBr_2 , and the more intense ones at 22.4° , 27.5° , 31.9° and 45.7° agree well with those of the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ compound. Hence, the presence of all those crystalline phases suggests that the ball milling synthesis did not accomplish the formation of the expected $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ compound as it had occurred with the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ double perovskites. However, the fact that the color of powder **2** is brown in opposition to the yellow color of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ and AgBr or white color of the CsAgBr_2 prompted us to carry out an in-depth study of the X-ray diffraction data of powder **2**.

Figure 4A exhibits a magnification of the experimental diffraction pattern of **2** (black line) depicting the reflection peaks at 22.4° , 39.4° , 54.3° and 57.0° , which are selected because they are very intense and representative of all regions of the diffractogram. The close inspection of the diffraction pattern reveals a gradual splitting of the majority of the reflection peaks corresponding to the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ structure upon increasing the 2θ diffraction angles which indicates the presence of an additional crystalline phase. Indeed, only one narrow reflection peak is noticed at 22.4° , a broad peak with a shoulder is observed at 39.4° and 54.3° and two overlapping but discernible peaks at around 57.0° . Figure 4A also shows the simulated X-ray diffractogram (red line) for the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ compound. It is clear the good agreement of the reflection peaks of **2** and $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ at low 2θ angles and also with one of the overlapping peaks at high 2θ angles. Thus, the splitting of the reflection peaks leaves an ensemble of peaks without assignment which must correspond to the unknown crystal phase. To investigate the origin of the unassigned reflection peaks, we have calculated the simulated diffractogram of the wanted $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite by replacing the Bi^{3+} with Sb^{3+} cations in the crystalline lattice of the related $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite and subsequent relaxation of the structure by keeping fixed the relative positions of all constituent ions. Figure S2 shows that the calculated diffractogram of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ is similar to that of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with all main reflection peaks shifted to higher 2θ angles due to the smaller size of Sb^{3+} with respect to Bi^{3+} . Furthermore, the comparison of the diffractograms of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ compounds in Figure S3 reveals that the main reflection peaks appears

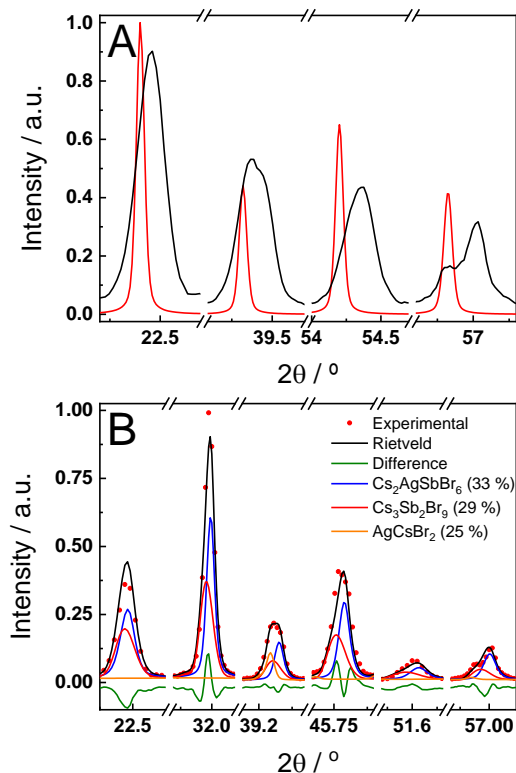


Figure 4. A) Zoom of the experimental diffractogram of powder **2** (black line) and the calculated diffractogram of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (red line). B) Zoom of the Rietveld refinement analysis of the experimental XRD pattern of **2**.

at similar 2θ values although the XRD pattern of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ exhibits less peaks due to the higher symmetry of its crystal structure. Nevertheless, the most remarkable finding is that the calculated XRD pattern of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ (light blue line in Figure S4) accounts for all unassigned reflection peaks of the experimental XRD pattern although the simulated peaks are shifted to larger 2θ values. Therefore, we can conclude that the Sb-based $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite has been successfully synthesized with the mechanochemical process although other side products are also originated during the synthesis. Based on the previous results, we have performed a Rietveld refinement of the experimental XRD pattern to quantitatively analyze the composition of powder **2** (Figure S5). Thus, the calculated percentage are 33 %, 29

% and 25 % for the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ and AgCsBr_2 crystalline structures, respectively. Figure 4B displays a magnification of the Rietveld refinement analysis of **2** showing the good agreement between the experimental and calculated XRD patterns which has derived in a refined $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ structure (cubic symmetry, $Fm\bar{3}m$ space group) with lattice parameter of $a = 11.18 \text{ \AA}$. Hence, the brown color of powder **2** is in line with the observed darkening of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ when replacing the Bi^{3+} by Sb^{3+} from an orange to a dark orange color.²³ Our finding reveals that the synthesis of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ is entirely dependent on the synthetic method, since the reaction of the same precursors *via* a solid state reaction under vacuum or the precipitation method only produced the layered $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ structure. In both previous synthetic methods, high temperatures are used in opposition to the room temperature utilized in the ball milling process. To investigate the effect of temperature on the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6/\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ equilibrium, we have heated up powder **2** to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 hours. After this annealing process, we have observed that powder **2** becomes yellowish and that the XRD diffractograms (Figure S6) show a shift to lower 2θ angles of the reflections signals assigned to the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite which is associated to the formation of the 2D layered $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ structure. Interestingly, the yellow color of powder **2** after the annealing process is indefinitely maintained which indicates that the 2D layered $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ structure is the one stable at room temperature. These results suggest a strong kinetic control for the degradation process of the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite which can allow the selective synthesis of the metastable $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite. We believe that the intrinsic low temperature of the ball milling method is decisive to obtain the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite and thus this strategy can pave the way for the easy preparation of other double perovskites which are thermodynamically unstable due to the existence of decomposition reactions.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed in order to investigate the elemental composition of the prepared compounds (see Figures S7, S8 and S9). In powder **1**, the position of the Cs $3d_{5/2}$ peak at 727.3 eV indicates the

presence of Cs^+ in the sample. The presence of Ag was also revealed according to the peak located at 370.4 eV ascribed to Ag $3d_{5/2}$. This result together with the distance of 6.0 eV between the Ag $3d_{5/2}$ and Ag $3d_{3/2}$ peaks confirm that it is found as Ag^+ .⁴¹ Regarding Bi, the Bi $4f_{7/2}$ photoemission peak at 161.8 eV and a difference of 5.3 eV between its position and that of the Bi $4f_{5/2}$ peak prove that this element is present as Bi^{3+} . In the three situations, a smaller component appears at lower binding energy and it could be ascribed to the respective elements in metallic form. Br 3d signal was observed at ca. 71 eV, denoting the presence of Br^- species.⁴² Concerning powder **2**, Cs $3d_{5/2}$ photoemission peak appears at 724.1 eV, indicating the existence of Cs^+ . The presence of the Ag $3d_{5/2}$ peak at 367.3 eV and a difference of 6.0 eV respect to the Ag $3d_{3/2}$ peak reveal Ag^+ as a constituent of the material. Sb^{3+} can be confirmed due to the Sb $3d_{5/2}$ peak at 530.1 eV, and the distance between peaks in the Sb 3d doublet is 9.2 eV. Additionally, a minor component located at higher binding energy (531.8 eV) could be attributed to Sb^{5+} . The presence of Br^- was also evidenced from the Br 3d signal at ca. 68.3 eV. Lastly, powder **3** contains Tl^+ , as can be inferred from the Tl $4f_{7/2}$ and Tl $4f_{5/2}$ peaks, placed at 119.9 and 124.4 eV, respectively, with a difference of 4.5 eV. Bi^{3+} is also present since the Bi $4f_{7/2}$ photoemission peak is shown at 160.5 eV and the two peaks of the Bi 4f doublet exhibit a difference of 5.3 eV. In both cases, each peak also displays a small component at lower binding energy, probably as result of the different types of bonds that each element forms. The presence of Br^- is supported by the Br 3d signal located at around 69.8 eV. Furthermore, XPS information was used to estimate the stoichiometry of the synthesized compounds. Among the three powders, the calculated relation in **1** was the most different from the expected one. Even though the analysis of the XRD data revealed that the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ perovskite was successfully synthesized, the elemental ratio Cs/Ag/Bi/Br was 4.73/2.84/1/10.15. Nonetheless, the spectra of powders **2** and **3** showed a more accurate estimation in the relation among elements. Thus, the obtained Cs/Ag/Sb/Br ratio was 2.29/1/1.23/4.79 for the first one, and 1/1.50/7.07 in the case of Tl/Bi/Br for the latter one. Related to the elemental stoichiometry of the three compounds, X-ray

fluorescence (XRF) measurements were carried out as well. The results showed that the atomic ratio Cs/Ag/Bi/Br found in powder **1** was 1.99/1.06/1/6.03, being highly more accurate than those from XPS concerning the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ stoichiometry, and also consistent with the XRD findings. Similar conclusions were obtained for both powders **2** and **3** when contrasting their XRF results with the XPS ones. The calculated elemental ratios Cs/Ag/Sb/Br and Tl/Bi/Br were 1.75/1/1.01/5.24 and 1.13/1/6.05 for **2** and **3**, respectively. These outcomes support the success of the ball milling synthesis process in the fabrication of the double perovskites $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$, at least as the main obtained product.

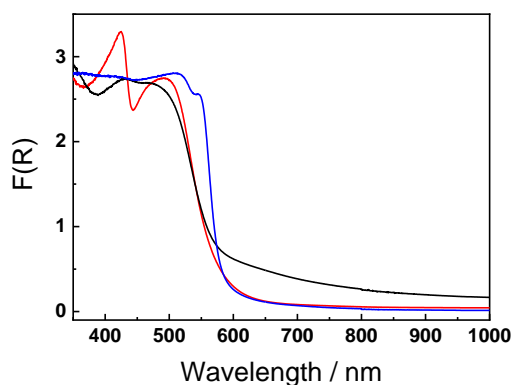


Figure 5. Kubelka-Munk spectra of powders **1** (red line), **2** (black line) and **3** (blue line).

We also conducted diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy for all powders to investigate the absorption capacity of the synthesized materials. From the Kubelka-Munk equation, $F(R) = \alpha = (1-R)^2/2R$, where R is the reflectance of the sample, one can calculate the optical absorption coefficient (α).⁴³ Figure 5 shows the Kubelka-Munk spectra for powders **1** (red dotted line), **2** (black solid line) and **3** (blue dashed line). The spectra of powders **1**, **2** and **3** present a similar shape with a sharp band edge located around 600 nm being in good agreement with the reddish shade of powders **1** and **3** and, in case of **1**, with the previously measured reflectance spectrum for the double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ obtained *via* other synthetic methods.¹³ In particular, the spectrum of powder **2** exhibits a less pronounced drop with a signal

slowly decreasing from 600 nm up to 900 nm, which explains the brown color of this powder. To gain insight into the optoelectronics properties of the prepared materials and taking into account indirect band gaps (E_g), we depicted the Tauc's plot for the three powders (Figure S10). The band gaps were estimated by extrapolating the linear region of the plots and taking the value of the intercept with the abscissa axis when $(\alpha h\nu)^{1/2}$ is zero. The E_g values found for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ (**1**) and $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ (**3**) were 2.00 and 2.05 eV, respectively, which are in an excellent agreement with the theoretical and experimental values reported in bibliography.^{13,15,16,21,25,44,45} Regarding powder **2**, the extrapolation of the linear region indicates a band gap of 1.93 eV, which agrees well with that theoretically calculated for the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite in a previous article, 1.9 eV by Volonakis²⁵ using the DFT-PBE0 approach.

We have also performed steady-state and time-resolved photoluminescence (PL) measurements to investigate the carrier dynamics in the three synthesized double perovskites. Figure 6A shows the PL spectrum of **1** after excitation at 405 nm which is similar to that reported for thin films and single crystal of the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite.^{11,46} In particular, a broad PL peak is centered around 635 nm with a strongly asymmetric character due to the presence of a sizeable Urbach tail. This feature has previously been related to the contributions of sub-bandgap defects in the absorption capacity of the $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite.¹¹ Figure 6B exhibits the time decay for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ upon excitation at 405 nm. The decay signal of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ extends in the ns- μ s time scale and the multi-exponential fit of the signal results in three PL lifetimes of 19, 113 and 443 ns which resemble to those previously measured in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ single crystals. The longest lifetime has previously been attributed to band-to-band radiative recombination while the shorter lifetimes were assigned to free exciton recombination from the CB or intrinsic defect levels.¹¹ Figure S11A shows the PL spectrum of $\text{MA}_2\text{TlBiBr}_6$ at $\lambda_{\text{em}} = 300$ nm with a narrow peak centered at 620 nm and a prominent shoulder around 570 nm. The PL decay displays a very long signal within the μ s time scale that can be fitted with a bi-

exponential function, giving 0.6 and 4.7 μs decay times (Figure S11B). We have also tried to measure the PL signal of the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite. Within the spectral detection range of our instruments (up to 850 nm), we have not registered any signal which may indicate that the PL signal of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ is fully entering into the IR region.

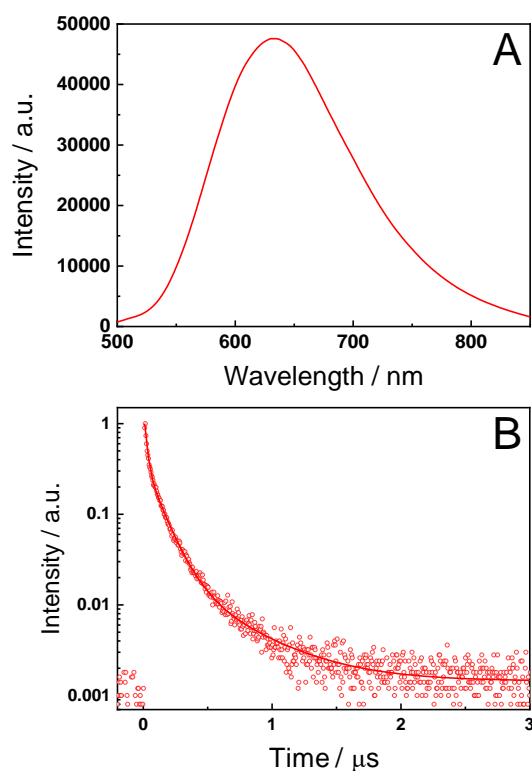


Figure 6. Steady-state PL spectrum (A) and time decay of the PL signal of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ at $\lambda_{\text{em}} = 630$ nm. The excitation wavelength was 405 nm.

In conclusion, we have successfully synthesized three double perovskites by using a mechanochemical approach proving that this clean and fast method is suitable for the fabrication of this class of materials. The low temperature utilized in the ball milling process is critical to reach the formation of the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ double perovskite avoiding the complete formation of the side products. This strategy can

pay the way for the synthesis of other double perovskites that are prone to decomposition into the 2D layered phases.

Acknowledgments

G.d.M. thanks the Ministry of Economy and Competitiveness for a “Ramón y Cajal” contract (RYC-2013-12772). G.G.-E. thanks the Ministry of Education, Culture and Sport for a FPU fellowship (FPU14/05920). This work was financially supported by the Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) through projects CTQ2016-78289-P and CTQ2017-84221-R, co-financed with FEDER funds. We are grateful to Vidal Barrón for his assistance with diffuse reflectance spectroscopy. The publication has been prepared with support from RUDN University Program 5-100.

References

1. Jodłowski, A. D.; Roldán-Carmona, C.; Grancini, G.; Salado, M.; Ralaifarisoa, M.; Ahmad, S.; Koch, N.; Camacho, L.; de Miguel, G.; Nazeeruddin, M. K. Large guanidinium cation mixed with methylammonium in lead iodide perovskites for 19 % efficient solar cells. *Nat. Energy* **2017**, 2 (12), 972–979.
2. Jung, K.; Lee, J.; Im, C.; Do, J.; Kim, J.; Chae, W.-S.; Lee, M.-J. Highly efficient amorphous Zn_2SnO_4 electron-selective layers yielding over 20 % efficiency in FAPbI₃-based planar solar cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (10), 2410–2417.
3. Yusoff, A. R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K. Recent progress in organohalide lead perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 258–294.
4. Koh, T. M.; Shanmugam, V.; Schlipf, J.; Oesinghaus, L.; Müller-Buschbaum, P.; Ramakrishnan, N.; Swamy, V.; Mathews, N.; Boix, P. P.; Mhaisalkar, S. G. Nanostructuring mixed-dimensional perovskites: a route toward tunable, efficient photovoltaics. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (19), 3653–3661.
5. Yang, Y.; You, J. Make perovskite solar cells stable. *Nature* **2017**, 544 (7649), 155–156.
6. Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.* **2014**, 13 (9), 838–842.
7. Jodłowski, A.; Rodríguez-Padrón, D.; Luque, R.; de Miguel, G. Alternative perovskites for photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8 (21), 1703120.
8. Zhang, C.; Gao, L.; Teo, S.; Guo, Z.; Xu, Z.; Zhao, S.; Ma, T. Design of a novel and highly stable lead-free $\text{Cs}_2\text{NaBiI}_6$ double perovskite for photovoltaic application. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, 2 (11), 2419–2428.
9. Lei, L.-Z.; Shi, Z.-F.; Li, Y.; Ma, Z.-Z.; Zhang, F.; Xu, T.-T.; Tian, Y.-T.; Wu, D.; Li, X.-J.; Du, G.-T. High-efficiency and air-stable photodetectors based on lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6 (30), 7982–7988.

10. Kangsabanik, J.; Sugathan, V.; Yadav, A.; Yella, A.; Alam, A. Double perovskites overtaking the single perovskites: a set of new solar harvesting materials with much higher stability and efficiency. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, 2 (5), 055401.
11. Steele, J. A.; Pan, W.; Martin, C.; Keshavarz, M.; Debroye, E.; Yuan, H.; Banerjee, S.; Fron, E.; Jonckheere, D.; Kim, C. W.; et al. Photophysical pathways in highly sensitive Cs₂AgBiBr₆ double-perovskite single-crystal X-ray detectors. *Advanced Materials*. John Wiley & Sons, Ltd November 1, 2018, p 1804450.
12. Zhou, L.; Xu, Y.-F.; Chen, B.-X.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y. Synthesis and photocatalytic application of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ perovskite nanocrystals. *Small* **2018**, 14 (11), 1703762.
13. McClure, E. T.; Ball, M. R.; Windl, W.; Woodward, P. M. Cs₂AgBiX₆ (X = Br, Cl): new visible light absorbing, lead-free halide perovskite semiconductors. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (5), 1348–1354.
14. Wu, C.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Luo, W.; Guo, X.; Huang, Z.; Ting, H.; Sun, W.; Zhong, X.; Wei, S.; et al. The dawn of lead-free perovskite solar cell: highly stable double perovskite Cs₂AgBiBr₆ film. *Adv. Sci.* **2017**, 1700759, 1700759.
15. Slavney, A. H.; Hu, T.; Lindenberg, A. M.; Karunadasa, H. I. A bismuth-halide double perovskite with long carrier recombination lifetime for photovoltaic applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (7), 2138–2141.
16. Hoye, R. L. Z.; Eyre, L.; Wei, F.; Brivio, F.; Sadhanala, A.; Sun, S.; Li, W.; Zhang, K. H. L.; MacManus-Driscoll, J. L.; Bristowe, P. D.; et al. Fundamental carrier lifetime exceeding 1 μs in Cs₂AgBiBr₆ double perovskite. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, 5 (15), 1800464.
17. Pelle, F.; Jacquier, B.; Denis, J. P.; Blanzat, B. Optical properties of Cs₂NaBiCl₆. *J. Lumin.* **1978**, 17 (1), 61–72.
18. Pelle, F.; Blanzat, B.; Chevalier, B. Low temperature phase transition in cubic elpasolite crystal Cs₂NaBiCl₆. *Solid State Commun.* **1984**, 49 (11), 1089–

1093.

19. Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Zhang, F.; Evans, D. M.; Kieslich, G.; Tominaka, S.; Carpenter, M. A.; Zhang, J.; Bristowe, P. D.; et al. Synthesis and properties of a lead-free hybrid double perovskite: $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiBr}_6$. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (3), 1089–1094.
20. Cheng, P.; Wu, T.; Li, Y.; Jiang, L.; Deng, W.; Han, K. Combining theory and experiment in the design of a lead-free $((\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgBiI}_6)$ double perovskite. *New J. Chem.* **2017**, 41 (18), 9598–9601.
21. Deng, Z.; Wei, F.; Sun, S.; Kieslich, G.; Cheetham, A. K.; Bristowe, P. D. Exploring the properties of lead-free hybrid double perovskites using a combined computational-experimental approach. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (31), 12025–12029.
22. Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Xie, F.; Kieslich, G.; Evans, D. M.; Carpenter, M. A.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. The synthesis, structure and electronic properties of a lead-free hybrid inorganic-organic double perovskite $(\text{MA})_2\text{KBiCl}_6$ (MA = methylammonium). *Mater. Horizons* **2016**, 3 (4), 328–332.
23. Du, K.; Meng, W.; Wang, X.; Yan, Y.; Mitzi, D. B. Bandgap engineering of lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ through trivalent metal alloying. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, 56 (28), 8158–8162.
24. Wei, F.; Deng, Z.; Sun, S.; Hartono, N. T. P.; Seng, H. L.; Buonassisi, T.; Bristowe, P. D.; Cheetham, A. K. Enhanced visible light absorption for lead-free double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (26), 3721–3724.
25. Volonakis, G.; Filip, M. R.; Haghighirad, A. A.; Sakai, N.; Wenger, B.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (7), 1254–1259.
26. Li, Y.-J.; Wu, T.; Sun, L.; Yang, R.-X.; Jiang, L.; Cheng, P.-F.; Hao, Q.-Q.; Wang, T.-J.; Lu, R.-F.; Deng, W.-Q. Lead-free and stable antimony-silver-

- halide double perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{AgSbI}_6$. *RSC Adv.* **2017**, 7 (56), 35175–35180.
27. Tran, T. T.; Panella, J. R.; Chamorro, J. R.; Morey, J. R.; McQueen, T. M. Designing indirect-direct bandgap transitions in double perovskites. *Mater. Horizons* **2017**, 4 (4), 688–693.
28. Gao, W.; Ran, C.; Xi, J.; Jiao, B.; Zhang, W.; Wu, M.; Hou, X.; Wu, Z. High-quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite film for lead-free inverted planar heterojunction solar cells with 2.2 % efficiency. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (14), 1696–1700.
29. Filip, M. R.; Liu, X.; Miglio, A.; Hautier, G.; Giustino, F. Phase diagrams and stability of lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{BB}'\text{X}_6$: B = Sb and Bi, B' = Cu, Ag, and Au, and X = Cl, Br, and I. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (1), 158–170.
30. Jana, A.; Mittal, M.; Singla, A.; Sapra, S. Solvent-free, mechanochemical syntheses of bulk trihalide perovskites and their nanoparticles. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (21), 3046–3049.
31. Prochowicz, D.; Franckevičius, M.; Cieślak, A. M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Lewiński, J. Mechanochemical synthesis of the hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: characterization and the corresponding solar cell efficiency. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (41), 20772–20777.
32. Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Saski, M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Grätzel, M. Mechanochemical synthesis of pure phase mixed-cation $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ hybrid perovskites: photovoltaic performance and electrochemical properties. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1 (4), 689–693.
33. Prochowicz, D.; Yadav, P.; Saliba, M.; Kubicki, D. J.; Tavakoli, M. M.; Zakeeruddin, S. M.; Lewiński, J.; Emsley, L.; Grätzel, M. One-step mechanochemical incorporation of an insoluble cesium additive for high performance planar heterojunction solar cells. *Nano Energy* **2018**, 49, 523–528.
34. Kubicki, D. J.; Prochowicz, D.; Hofstetter, A.; Saski, M.; Yadav, P.; Bi, D.;

- Pellet, N.; Lewiński, J.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; et al. Formation of stable mixed guanidinium-methylammonium phases with exceptionally long carrier lifetimes for high-efficiency lead iodide-based perovskite photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (9), 3345–3351.
35. Jodłowski, A. D.; Yépez, A.; Luque, R.; Camacho, L.; de Miguel, G. Benign-by-design solventless mechanochemical synthesis of three-, two-, and one-dimensional hybrid perovskites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 14972–14977.
36. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščič, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 413–447.
37. Yuan, W.; Friščič, T.; Apperley, D.; James, S. L. High reactivity of metal-organic frameworks under grinding conditions: parallels with organic molecular materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (23), 3916–3919.
38. Xu, C.; De, S.; Balu, A. M.; Ojeda, M.; Luque, R. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (31), 6698–6713.
39. Muñoz-Batista, M. J.; Rodríguez-Padrón, D.; Puente-Santiago, A. R.; Luque, R. Mechanochemistry: toward sustainable design of advanced nanomaterials for electrochemical energy storage and catalytic applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (8), 9530–9544.
40. Hutter, E. M.; Gélvez-Rueda, M. C.; Bartesaghi, D.; Grozema, F. C.; Savenije, T. J. Band-like charge transport in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and mixed antimony-bismuth $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$ halide double perovskites. *ACS Omega* **2018**, *3* (9), 11655–11662.
41. Kubacka, A.; Muñoz-Batista, M. J.; Ferrer, M.; Fernández-García, M. UV and visible light optimization of anatase TiO_2 antimicrobial properties: surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 680–690.

42. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*; 1992.
43. Torrent, J.; Barrón, V. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Somasundaran, P., Ed.; Marcel Dekker, 2002.
44. Savory, C. N.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. Can Pb-free halide double perovskites support high-efficiency solar cells? *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (5), 949–955.
45. Guechi, N.; Bouhemadou, A.; Bin-Omran, S.; Bourzami, A.; Louail, L. Elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of the lead-free halide semiconductors $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$): ab initio investigation. *J. Electron. Mater.* **2018**, *47* (2), 1533–1545.
46. Ning, W.; Wang, F.; Wu, B.; Lu, J.; Yan, Z.; Liu, X.; Tao, Y.; Liu, J.-M.; Huang, W.; Fahlman, M.; et al. Long electron-hole diffusion length in high-quality lead-free double perovskite films. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (20), 1706246.

Supporting Information

Mechanochemical synthesis of three double perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$

Materials and Methods

Reactants.

CsBr (Alfa Aesar, 99.9 %), MABr (DyeSol), AgBr (Alfa Aesar, 99.5 %), TlBr (Alfa Aesar, 99.999 %), BiBr₃ (Alfa Aesar, 99 %) and SbBr₃ (Alfa Aesar, 99.999 %) were commercially available and used as received without further purification.

Mechanochemical synthesis of the perovskite powders.

The powders of the double perovskites were synthesized by grinding the corresponding bromide-based salt, i.e.: CsBr, AgBr and BiBr₃ for $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$; MABr, TlBr and BiBr₃ for MATlBiBr_6 ; and CsBr, AgBr and SbBr₃ for $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$. They were introduced into a Retsch Emax high-energy ball mill for 30 min at 900 rpm, employing two 125 mL reaction chambers and fourteen 10 mm stainless steel balls in each chamber. The total mass of the precursors in each reaction chamber was around 1-2 g, with a molar ratio of 2:1:1 regarding the A, B and B' cations, respectively.

Characterization.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements of powders were carried out in a PHOIBOS 150 MCD (SPECS) spectrometer with a non-monochromatic X-ray source (Aluminum K α line of 1486.6 eV energy and 300 W), placed perpendicular to the analyzer axis. All measurements were made in an ultra-high vacuum (UHV) chamber.

Diffuse-reflectance spectra of perovskite powders were performed using a Cary 5000 spectrometer with a Pb Smart NIR detector for extended photometric range (200 to 1000 nm). BaSO₄ was used as non-absorbing reflectance reference.

Thermal analysis of the powders was performed by simultaneous TG-DSC measurements using a System Setaram Setsys 12 TGA instrument. Samples were heated at a rate of 5 °C·min⁻¹ in N₂ (40 mL·min⁻¹) at the temperature range 30-800 °C.

Time resolved fluorescence measurements were accomplished through the time-correlated single photon counting (TCSPC) technique, by using a FLS980 (Edinburgh Instruments) photoluminescence spectrometer. Samples were excited at 406.4 nm with a 86.8 ps pulse width diode laser. As detector, a R2658P photomultiplier was employed.

X-ray fluorescence measurements were performed using a Rigaku ZSX Primus IV sequential wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer with 6 diffraction crystals. The X-ray generator tube consists of a Rh-anode working at 3-4 kW and 60 kV. Heavy and light elements are detected with a scintillation counter and a flow proportional counter, respectively.

All measurements were collected at room temperature except if indicated otherwise.

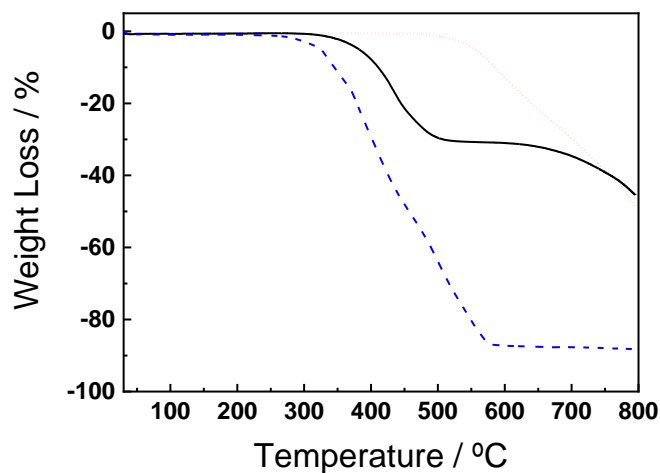


Figure S1. TGA curves of the synthesized powders **1** (red dotted line), **2** (black solid line) and **3** (blue dashed line).

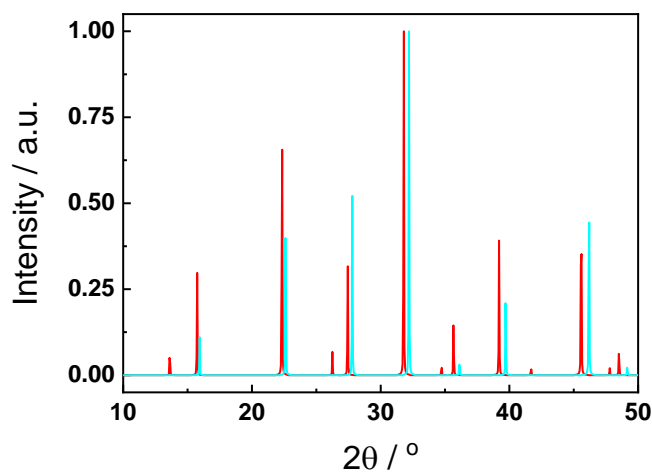


Figure S2. Simulated diffractogram of the Cs₂AgBiBr₆ structure obtained from the literature (red line) and of the Cs₂AgSbBr₆ structure obtained by replacement of Bi with Sb in Cs₂AgBiBr₆ and subsequent theoretical optimization of the geometry (light blue line).

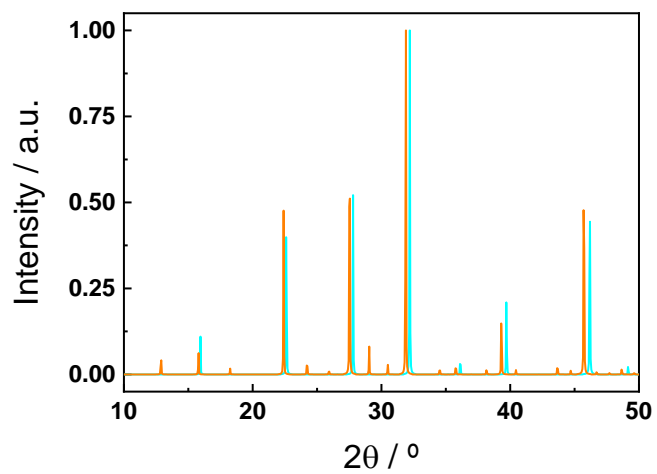


Figure S3. Simulated diffractogram of the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ layered structure obtained from the literature (orange line) and of the $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ structure obtained by replacement of Bi with Sb in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ and subsequent theoretical optimization of the geometry (light blue line).

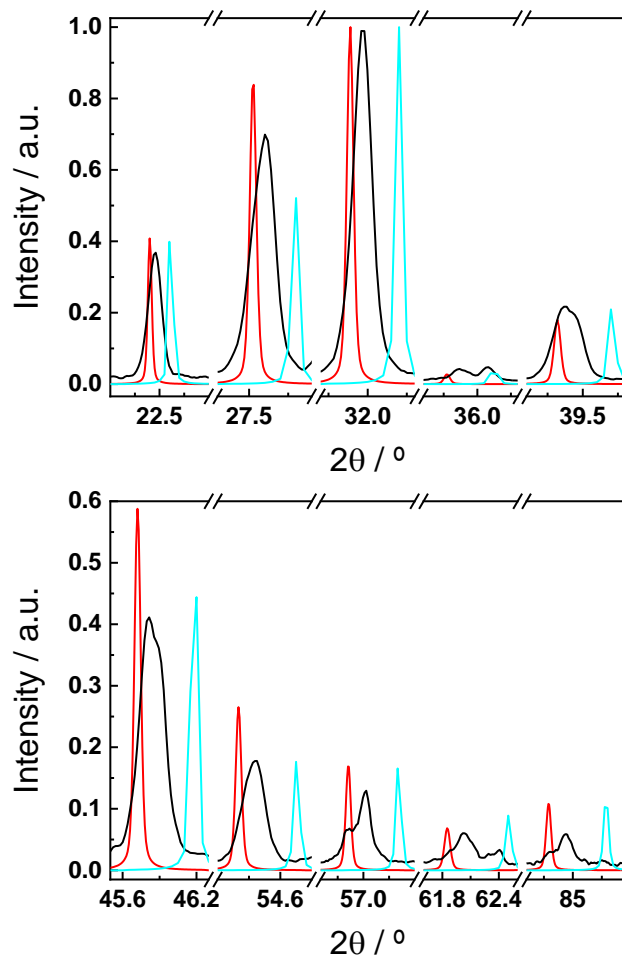


Figure S4. Zoom of the experimental diffractogram of powder **2** (black line) and the calculated diffractograms of $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ (red line) and of $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$ (light blue line) obtained by replacing the Bi^{3+} with Sb^{3+} cations in the crystalline lattice of the related $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ double perovskite and subsequent relaxation of the structure by keeping fixed the relative positions of all constituent ions.

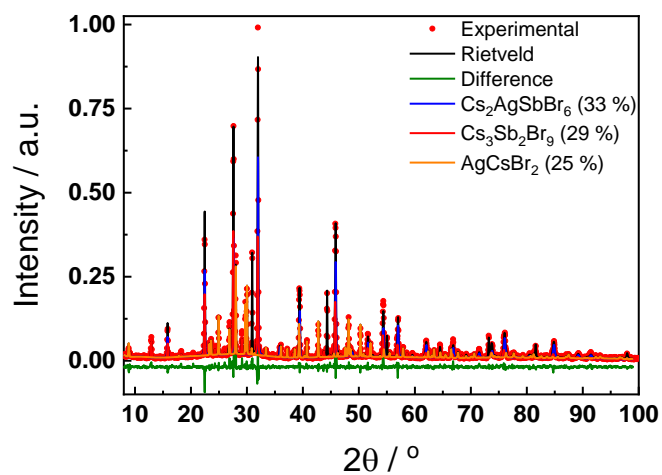


Figure S5. Rietveld refinement analysis of the experimental XRD pattern of **2** (dotted line) showing the percentage of each crystal structure, Cs₂AgSbBr₆ (blue line), Cs₃Sb₂Br₉ (red line) and AgCsBr₂ (orange line). $R_{wp} = 0.15$ and $R_p = 0.11$.

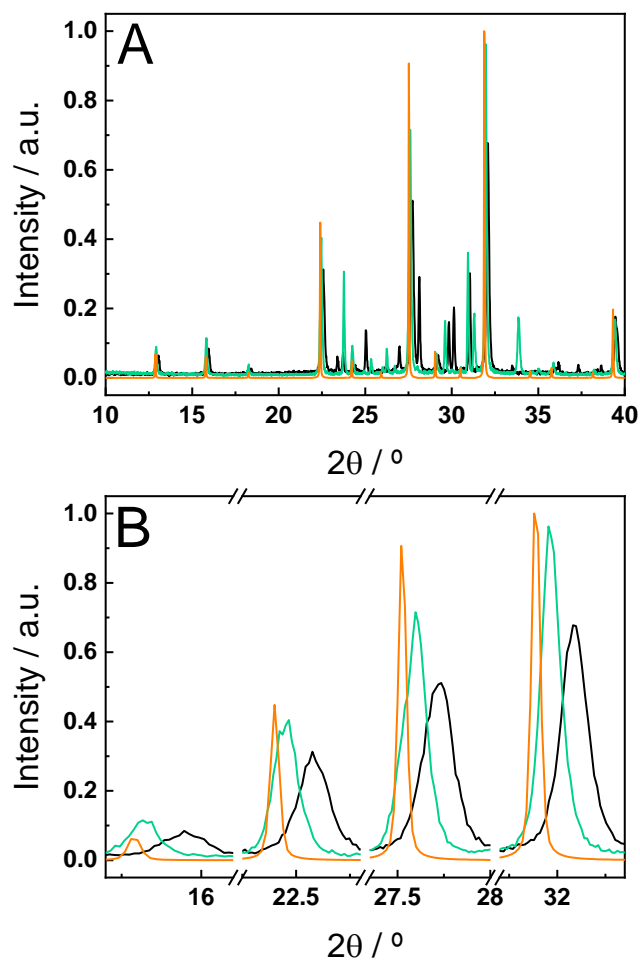


Figure S6. A) Simulated diffractogram of the $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ layered structure obtained from the literature (orange line) and experimental diffractogram of powder **2** before (black line) and after (green line) a heating treatment in an oven at ca. 200 °C for 2.5 h. B) Zoom of some regions of the comparison depicted in A).

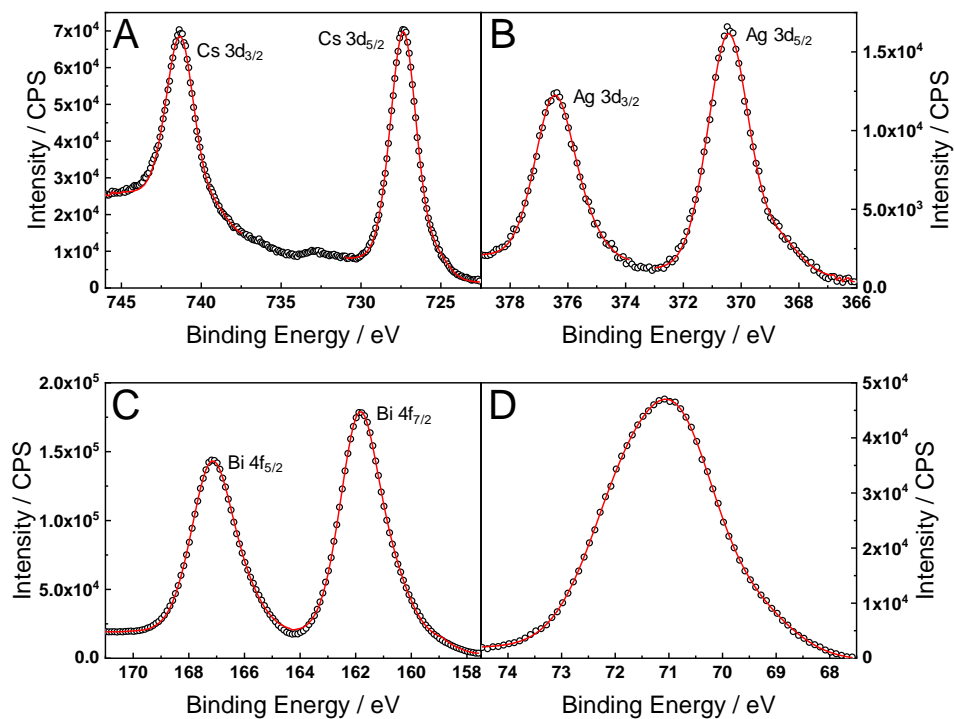


Figure S7. XPS spectra of Cs 3d (A), Ag 3d (B), Bi 4f (C) and Br 3d (D) for the synthesized powder by mixing CsBr, AgBr and BiBr₃ (1).

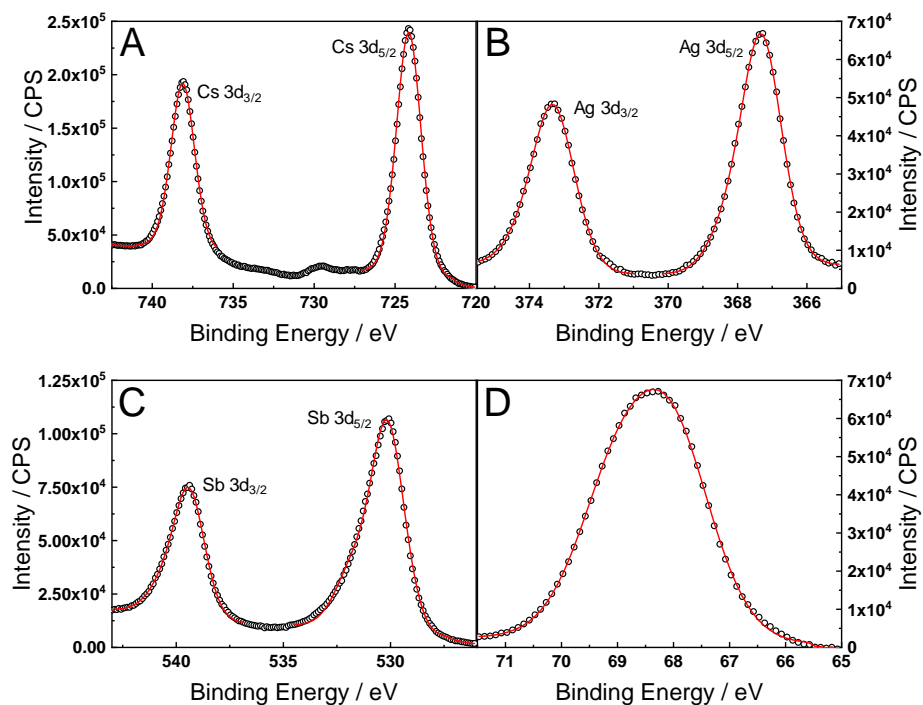


Figure S8. XPS spectra of Cs 3d (A), Ag 3d (B), Sb 3d (C) and Br 3d (D) for the synthesized powder by mixing CsBr, AgBr and SbBr₃ (2).

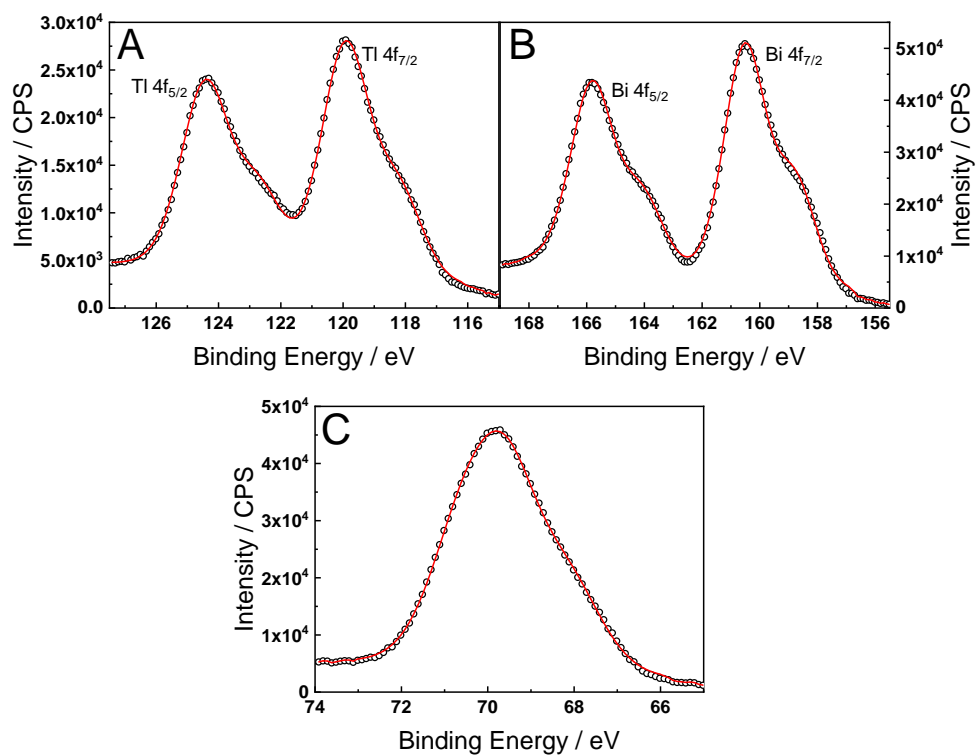


Figure S9. XPS spectra of Tl 4f (A), Bi 4f (B) and Br 3d (C) for the synthesized powder by mixing MABr, TlBr and BiBr₃ (3).

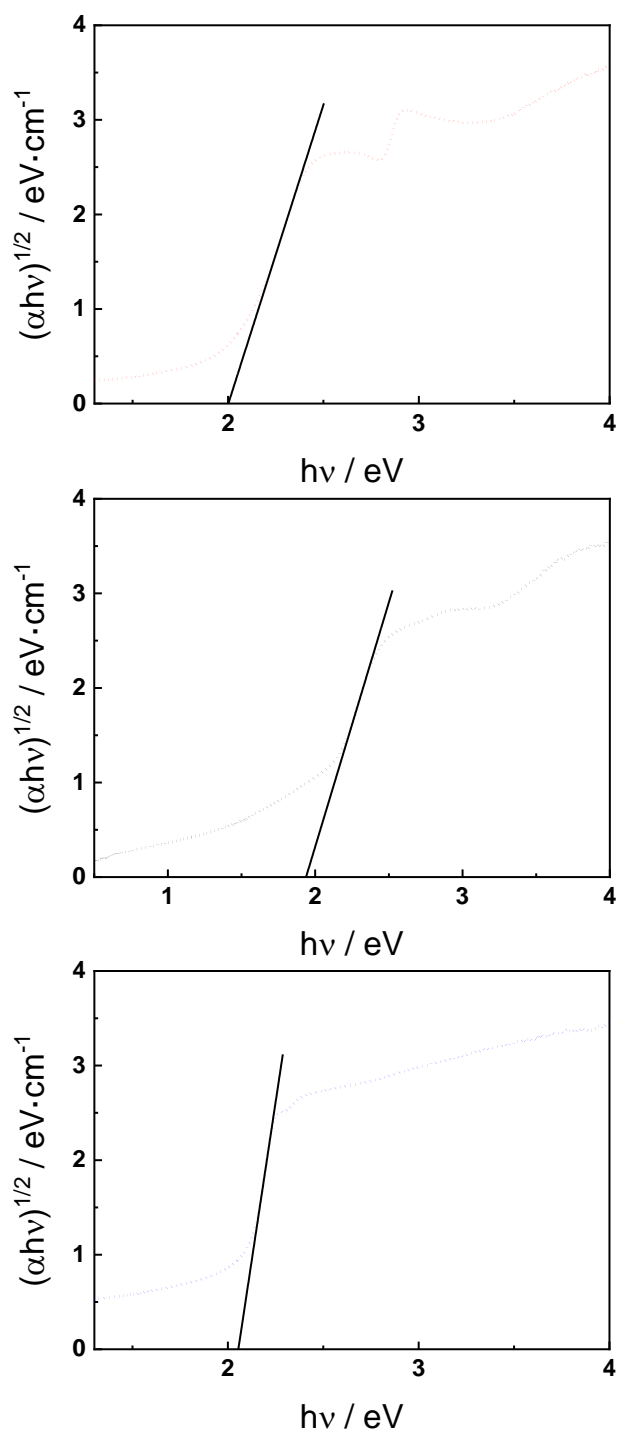


Figure S10. Tauc's plot of the synthesized powders **1** (red line), **2** (black line) and **3** (blue line).

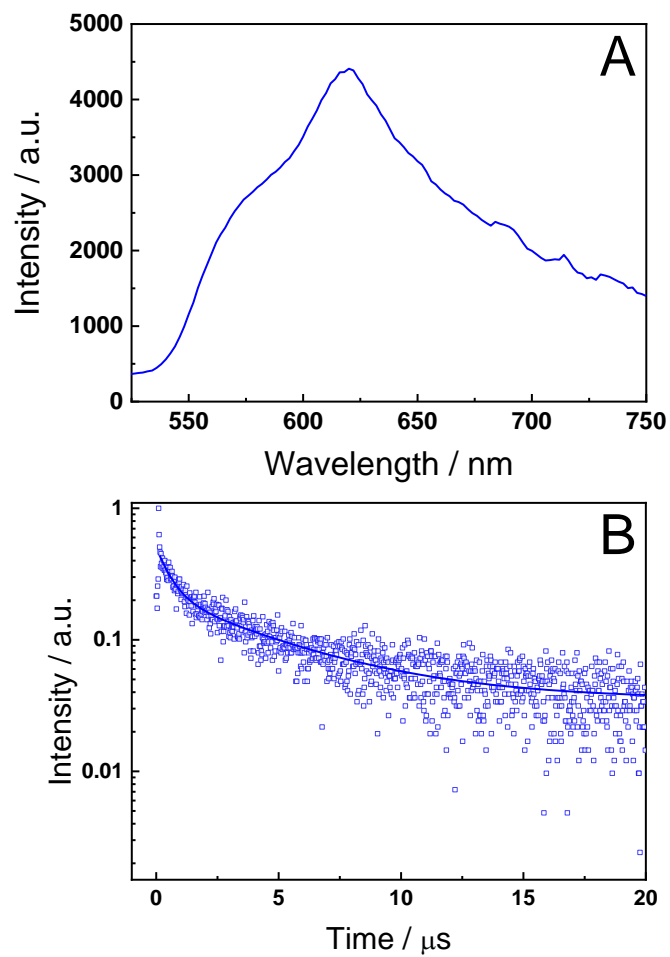


Figure S11. Steady-state PL spectrum (A) and time decay of the PL signal (B) of MA₂TlBiBr₆ at $\lambda_{\text{em}} = 570$ nm. The excitation wavelength was 405 nm.



DOI: 10.1016/j.jcis.2017.08.069

Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine

Gonzalo García-Espejo,[†] Marta Pérez-Morales,[†] Michel Goldmann,^{‡,§} María T. Martín Romero,[†] Juan J. Giner-Casares,^{*,†} and Luis Camacho^{*,†}

[†] Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, IUQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

[‡] Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS-UMR 7588, Institut des NanoSciences de Paris, F-75005 Paris, France

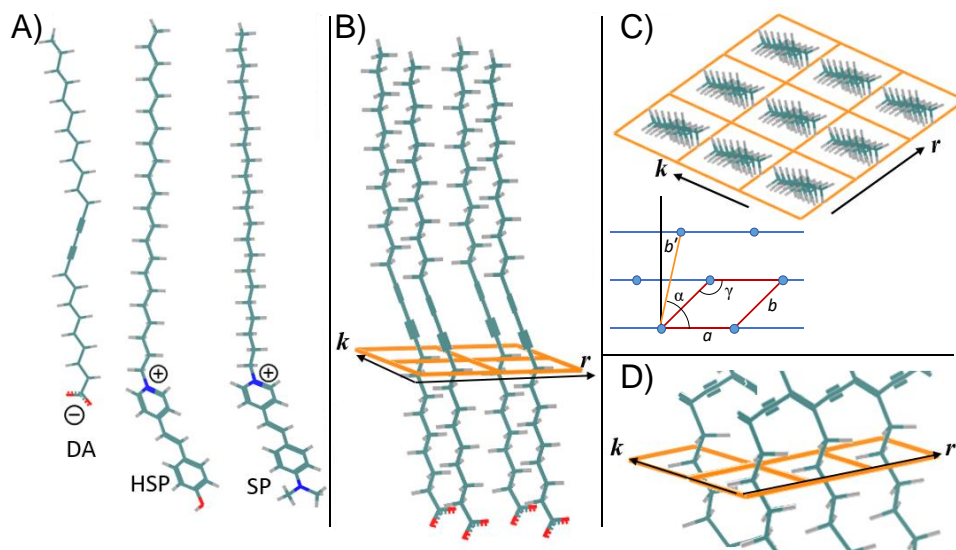
[§] Synchrotron SOLEIL L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP48 91192, Gif/Yvette Cedex, France

Abstract: Mixed Langmuir monolayers of 10,12-pentacosadiynoic acid (DA) monomer and an amphiphilic hemicyanine dye derivative have been formed at the air/water interface. Two derivatives of docosylpyridinium have been used, with either one included in the monolayer in 1:1 molar ratio. The DA monomers within the mixed monolayers have been polymerized in situ at the air/water interface. The crystalline structure of the monolayer and the kinetics of polymerization have been probed grazing incidence X-ray diffraction (GIXD). The polymerization of DA proceeds with no phase segregation, exclusively leading to the red polydiacetylene form. The kinetics of polymerization at the air/water interface has been monitored in situ by GIXD. The experimental results have been combined with Molecular Mechanics computer simulations, revealing that DA molecules are sequentially arranged with molecules of hemicyanine dye in alternating rows. The hydrophobic chains of the dye molecules act as spacers between the DA monomers. Surprisingly, such molecular arrangement does not hinder the in situ photopolymerization of DA. The mechanism of polymerization of DA within the mixed Langmuir monolayers has been convincingly described in molecular detail. This approach for interfacial polymerization of DA holds great potential for optically active devices and nanostructures comprising self-assembled thin films based in polydiacetylene.

1. Introduction

Diacetylene (DA) displays highly promising features thanks to the sensing properties of polydiacetylene (PDA), showing a remarkable optical response.^{1,2} The amphiphilic derivatives of DA are especially interesting as they can be self-assembled onto 3D nanostructures with enhanced optical properties.³⁻⁵ The stability of the self-assembled PDA structures is superior to similar architectures, i.e., liposomes, promoting the application in biomedicine and therapy.^{6,7} Assembly and polymerization of DA onto planar surfaces have rendered interesting materials, with 10,12-pentacosadiynoic acid as a forefront monomer.^{8,9} DA can be polymerized *in situ* at interfaces using the simple procedure of irradiation with UV light.^{10,11} The Langmuir technique is an advantageous platform for the study in fine detail of the assembly and polymerization processes of DA at air/liquid interfaces.¹²

The backbone of PDA contains alternating double and triple bonds. The backbone can be aligned in a periodic manner with an absorption band centered at ca. 650 nm, being the “blue” PDA phase. The backbone can alternatively display a certain local torsion with no net torsion on the PDA polymer chain, then having the absorption band centered at ca. 550 nm and being the “red” PDA phase.¹³ The topological features of the PDA are therefore fundamental in the optical properties and the subsequent applications of PDA. Introducing functional groups to PDA nanostructures allows new applications: a mixed PDA surface containing biotin and ethanolamide bound the target, i.e., streptavidin, more specifically than did biotin alone. The optimized PDA biosensor exhibited approximately 2850-fold higher selectivity for streptavidin relative to bovine serum albumin controls.¹⁴ In this context we have reported that 10,12-pentacosadiynoic acid can be successfully incorporated in mixed Langmuir monolayers with an amphiphilic hemicyanine dye, either 4-[(4-hydroxy)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (HSP) or 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (SP), see Scheme 1A.^{15,16} Three main factors contribute to an optimum molecular packing: a) the spatial match of the hydrophobic chains, b) the successful formation of an ion pair between the



Scheme 1. A) Molecular structures of 10,12-pentacosadiynoic acid (DA), 4-[(4-hydroxy)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (HSP), 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (SP). B) Lateral and C) top views of a sketch of pure DA network built from the cell parameters from Lifshitz *et al.*, see Table 1 for values of cell parameters.¹⁷ Inset in C): geometric criteria for 2D cell parameters. D) Topochemical 3D polymerization of DA along the r -axis.

polar headgroups, c) the correct balance between the effective molecular area of the hydrophobic chains and the polar headgroups of both molecules.

The polymerization of DA is a 1-4 addition with topochemical control in both initiation and growth steps.¹⁸ Lateral and top views of a DA network adapted from the cell parameters from Lifshitz *et al.* is shown in Scheme 1B,C.¹⁷ The polymerization of DA in bulk solution occurs exclusively along of the direction of r axes, leading to the blue PDA as primary reaction product, see Scheme 1D.¹⁹ In that case, polymerization along the k axis does not occur. In principle, the polymerization of DA on surfaces, such as mixed Langmuir monolayers should meet the mentioned topochemical condition. Surprisingly, herein we could quantitatively assess that while such requirement is not met by the mixed Langmuir monolayers containing DA due to the molecular organization within the monolayer, the polymerization of DA indeed takes place. Using synchrotron grazing incidence X-ray diffraction

(GIXD), DA:HSP and DA:SP mixed Langmuir monolayers are studied in detail. In contrast to the bulk polymerization of DA, the mixed Langmuir monolayers containing DA display a polymerization process through different geometric criteria. A similar mechanism to the observed for the 2D photopolymerization of DA adsorbed on graphite is proposed, where the diacetylene units are ordered in a similar way as are placed along the k axis in Scheme 1.^{20,21}

2. Experimental section

2.1. Materials

10,12-Pentacosadiynoic acid (DA) was purchased from ABCR (Germany) and purified as follows: the diacetylene monomer was dissolved in chloroform and filtered through a 0.45 μm nylon filter. Purified powder was obtained by evaporation of the solvent.²² Hemicyanine dye, 4-[(4-hydroxy)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (HSP) and hemicyanine dye, 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-docosylpyridinium bromide (SP), were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. The spreading solutions for each component were prepared using chloroform as a solvent. A mixture of trichloromethane and methanol, ratio 3:1 (v/v) was used as cospreading solvent. All mixed Langmuir monolayers composed by two components were prepared in 1:1 molar ratio. The pure solvents were obtained from Aldrich (Germany) and used without further purification. Ultrapure water, produced by a Millipore Milli-Q unit, pre-treated by a Millipore reverse osmosis system ($>18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), was used as a subphase. The subphase temperature was in all cases 21 $^{\circ}\text{C}$, with pH 5.7.

2.2 Methods

Two different models of NIMA troughs (NIMA Technology, Coventry, England) were used in this work, both provided with a Wilhelmy type dynamometric system using a strip of filter paper: a NIMA 611D with one moving barrier for the measurement of the reflection spectra and a NIMA 601, equipped with two symmetrical barriers to record BAM images. The monolayers were compressed at a

speed of $0.03 \text{ nm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$. For the UV irradiation a UV lamp ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 10 W) was mounted on top of the trough, keeping a distance of ca. 5 cm from the mixed Langmuir monolayer.

The GIXD measurements were performed on the SIRIUS beamline at the SOLEIL synchrotron. The details and optics of the facility are described elsewhere.²³ The incident X-ray energy used was 10.5 keV ($\lambda = 0.118 \text{ nm}$) and the beam size was $0.1 \times 1 \text{ mm}^2$ ($V \times H$) at the sample position. The water surface was illuminated at an incident angle of 1.8 mrad below the critical angle of the air-water interface (2.04 mrad at 10.5 keV), so that the incident wave was totally reflected, while the refracted wave became evanescent, exploring a layer of several nanometers beneath the interface. The scattered intensity was collected with a low noise, position sensitive, 1D gas detector, with 2048 channels on 150 mm . A custom-built Langmuir trough was enclosed in a temperature controlled, sealed chamber and flushed with helium during data collection to reduce gas scattering and to avoid beam damage to the monolayer. A quartz window allows the vertical UV irradiation of the film without opening the sealed through maintaining then the helium atmosphere. GIXD was used to obtain in-plane information about the molecular structure of the surface. The spectra were obtained by varying the X-ray, momentum transfer, in-plane component q_{xy} that is parallel to the air-water interface. The scattered intensity was measured as a function of the angle, 2θ , between the incident and diffracted beam projected onto the horizontal plane.

2.3 Computer Simulations

Semiempirical PM3 methods for geometry optimization of DA, HSP and SP units were used.²⁴ The optimized structures are place in 2D periodic box of predefined size, according the simulated system. Starting from different initial positions, the structures were optimized by using COMPASS method.²⁵

3. Grazing incidence diffraction experiments

3.1. Previous reports on polymerization of DA onto PDA at the air/liquid interface

Previous GIXD studies on Langmuir monolayers containing DA provide results that are not completely consistent, probably due to different experimental conditions. Note that a slight polymerization of the DA monolayer might take place, given the irradiation with X-ray light during GIXD experiments. Despite the DA monolayer on pure water is not stable, the stability is improved by spreading on a basic subphase.²⁶ Therefore, Gourier *et al.* performed the experiments on a subphase with pH = 7.5 using a sodium tetraborate buffer. Moreover, filtered DA solutions were used to remove residual polymer present in the commercial compound.²⁷ Such experimental conditions for the non-polymerized monolayer at 20 mN/m (22 °C) leads to two q_{xy} diffraction peaks at $q_{xy} = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$, and $q_{xy} = 1.50 \text{ \AA}^{-1}$, see Table 1. The diffraction pattern is consistent with an oblique cell of $a = 5.13 \text{ \AA}$, $b = 4.72 \text{ \AA}$ ($b' = 8.88 \text{ \AA}$), $\gamma = 117.4^\circ$, the cell parameters defined in Scheme 1C. The area per unit cell is $A = 21.5 \text{ \AA}^2$. The polymerized monolayer composed by PDA displays two diffraction peaks at $q_{xy} = 1.47$ and $q_{xy} = 1.54 \text{ \AA}^{-1}$, plus one significantly weaker at $q_{xy} = 2.55 \text{ \AA}^{-1}$. The dimensions of the associated oblique unit cell are $a = 5.05 \text{ \AA}$, $b = 4.81 \text{ \AA}$, $\gamma = 122^\circ$ and $A = 20.5 \text{ \AA}^2$. Although no data on the optical features of the PDA were provided, taking into account the pH of the subphase as commented above the red form of PDA is assumed.

Lifshitz *et al.* performed the GIXD experiments on water subphase at 25mN/m, experimental conditions for producing a trilayer of DA.¹⁷ The structure of the film was described as two sublayers: a) the hydrophobic methyl-terminated alkyl and b) hydrophilic carboxyl-terminated alkyl chains. The two sublayers are attached on different sides of the diacetylene polymer backbone. The q_{xy} diffraction peaks were classified into two groups: one group with much weaker signal and values of $q_z > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ (hydrophobic sublayer), and another group with comparatively stronger signal and $q_z < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (hydrophilic sublayer) in contact with the aqueous subphase. The peaks at $q_z < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ are exclusively analyzed here, see Table 1. One diffraction peak at $q_{xy} = 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ was obtained for the DA monolayer prior to polymerization.

This diffraction pattern is consistent with a hexagonal structure which can be also described with a two molecules rectangular cell with $a = 5.27 \text{ Å}$, $b' = 9.13 \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ ($\gamma = 120^\circ$), $A = 24.05 \text{ Å}^2$, and no tilting of the hydrophilic chains. Concerning the PDA polymer at the air/water interface, the two forms of PDA were considered. For the blue PDA phase, three q_{xy} diffraction peaks with $q_z < 0.5 \text{ Å}^{-1}$ are observed: $q_{xy} = 1.3 \text{ Å}^{-1}$, 1.38 Å^{-1} , and, 1.49 Å^{-1} . The blue phase resulting cell is centered-oblique with $a = 4.9 \text{ Å}$, $b' = 9.73 \text{ Å}$ ($b = 5.63 \text{ Å}$), $\alpha = 85^\circ$ ($\gamma = 120.7^\circ$) and $A = 23.73 \text{ Å}^2/\text{molecule}$. In this case the tilt angles of the carboxyl terminated sublayers are ca. 18° . For the red PDA phase,¹⁷ three diffraction peaks, with $q_z < 0.5 \text{ Å}^{-1}$ were found: $q_{xy} = 1.45 \text{ Å}^{-1}$, 1.59 Å^{-1} , and, 1.61 Å^{-1} . In this case, the resulting cell is a centered quasi-rectangular cell with $a = 4.9 \text{ Å}$, $b' = 7.82 \text{ Å}$ ($b = 4.83 \text{ Å}$), $\alpha = 85^\circ$ ($\gamma = 126.3^\circ$) and $A = 19.2 \text{ Å}^2/\text{molecule}$. The blue-to-red transition was described as a decrease in the area per unit cell, as well as an upright, near-vertical, positioning of both the alkyl and alcanoic residues.

Table 1. Reported values for in-plane q_{xy} of GIXD diffraction peaks, cell parameters a , b (in Å), γ and A (in Å²).

	DA	Blue PDA	Red PDA
Gourier <i>et al.</i> ²⁷	$q_{xy} = 1.38, 1.5$ $a = 5.13, b = 4.72$ $\gamma = 117.4^\circ$ $A = 21.5$		$q_{xy} = 1.47, 1.54$ $a = 5.05, b = 4.81$ $\gamma = 122^\circ$ $A = 20.5$
Lifshitz <i>et al.</i> ¹⁷ $q_z < 0.5 \text{ Å}^{-1}$	$q_{xy} = 1.37$ $a = b = 5.27$ $\gamma = 120^\circ$ $A = 24.05$	$q_{xy} = 1.3, 1.38, 1.49$ $a = 4.9, b = 5.63$ $\gamma = 120.7^\circ$ $A = 23.73$	$q_{xy} = 1.45, 1.59, 1.61$ $a = 4.9, b = 4.83$ $\gamma = 126.3^\circ$ $A = 19.2$

3.2. Pure SP and HSP component

The surface pressure-molecular area isotherms of the amphiphilic hemicyanine SP monolayer can be tuned by using different ions in the aqueous subphase.²⁸ The H-aggregation of the hemicyanine group is significantly influenced by such ions. Brewster angle microscopy (BAM) reveal an inhomogeneous morphology²⁹ and no

GIXD diffraction peaks were obtained for the SP Langmuir monolayer at all surface pressure.

Likewise, the BAM images of the amphiphilic hemicyanine dye HSP monolayer reveal inhomogeneous films.¹⁶ However, three diffraction peaks at $q_{xy} = 1.38 \text{ \AA}^{-1}$, 1.465 \AA^{-1} , and, 1.577 \AA^{-1} were obtained by GIXD for $\pi = 30 \text{ mN/m}$, see Figure 1 and Table 2. Assuming a single structure, a rectangular unit cell with $a = 5.32 \text{ \AA}$, $b = 4.93 \text{ \AA}$, $\gamma = 121.8^\circ$ and $A = 19.9 \text{ \AA}^2$ is obtained.³⁰ Note the area per HSP molecule (ca. 20 \AA^2) is significantly different from that observed in the isotherm (ca. 40 \AA^2 at a surface pressure of 30 mN/m).

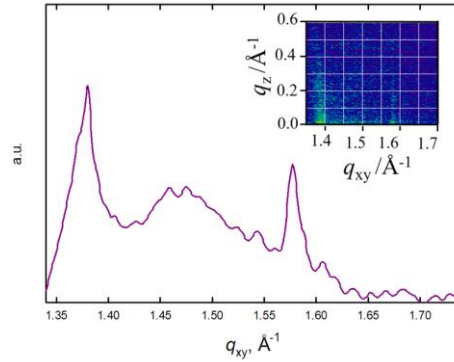


Figure 1. GIXD diffraction peaks for the HSP monolayer at 30 mN/m . Inset: Diffraction intensities versus the in-plane and out-of-plane scattering vector component q_{xy} and q_z .

Table 2. In-plane q_{xy} (\AA^{-1})^a and out-of-plane q_z (in \AA^{-1}) components of the scattering vector and cell parameters of the HSP monolayer at $T = 21^\circ \text{C}$ and $\pi = 30 \text{ mN/m}$.

HSP	$q_{xy1} = 1.378 (0.028), q_{z1} = 0$	$a = 5.31 \text{ \AA}$	$A = 21.1 \text{ \AA}^2$
	$q_{xy2} = 1.47 (0.133), q_{z2} = 0.43$	$b' = 7.97 \text{ \AA}$	
	$q_{xy3} = 1.587 (0.018), q_{z3} = 0.43$	$\alpha = 86.16^\circ$	

^a The full-width at half-maximum (FWHM) of the peaks are given in brackets

3.3. Mixed Langmuir monolayer DA:HSP

Both amphiphilic hemicyanine dye HSP and SP are able to form homogeneous mixed Langmuir monolayers with amphiphilic anionic molecules, such as 10,12-pentacosadiynoic acid (DA),^{15,16} and phospholipid (DMPA).²⁹

The mixed monolayer DA:HSP displays a phase transition at ca. 15 mN/m.¹⁶ Prior to the phase transition, no micrometric structures were observed by BAM, whereas domains that grow with further increase of the surface pressure are detected after the phase transition, see inset in Figure 2. No GIXD signal was detected below 15 mN/m, before the phase transition. However, at higher values of surface pressure, after the phase transition and coincidentally with the bright domains, a significant GIXD signal was detected. Note the GIXD information at the nanometric scale is complementary to the BAM domain morphology at the micrometric level.

At $\pi = 35$ mN/m, two diffraction peaks, at $q_{xy} = 1.46, 1.56 \text{ \AA}^{-1}$, and a shoulder at 1.44 \AA^{-1} were obtained, see Figure 2 and Table 2. Assuming a single ordered phase, this diffraction pattern is consistent with a triclinic cell of $a = 4.81 \text{ \AA}$, $b = 5.15 \text{ \AA}$ ($b' = 8.82 \text{ \AA}$), $\gamma = 123.5^\circ$, and an area per unit cell, $A = 20.7 \text{ \AA}^2$. The X-ray intensities as a function of the scattering vector components q_{xy} and q_z for the mixed Langmuir monolayer DA:HSP is shown in Figure 3A. The hydrophobic chains are located perpendicular to the interface ($q_z \approx 0$).

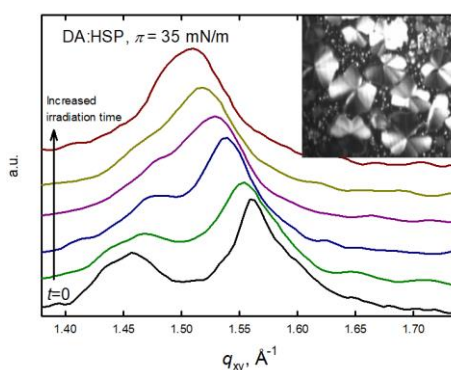


Figure 2. Variation of GIXD diffraction peaks for the mixed Langmuir monolayer DA:HSP at 35 mN/m with the irradiation time with UV light. Inset: BAM image prior to the polymerization.

The in-plane coherence length can be estimated from the full width at half-maximum (FWHM) of the Bragg peaks, being $L_{xy} = 0.9(2\pi)/\text{FWHM}(q_{xy})$.³¹ The FWHM of the Bragg peaks, indicate that it correspond to ca. 40 alkyl at 35 mN/m. From BAM, the

DA:HSP monolayer displays flower-like shape domains with planes with different brightness that are assumed to be the ordered phase. Yet the inner region of each plane shows a constant value of reflectivity. Given many crystalline defects are present within the domain, a large number of crystallites are contained in each domain.

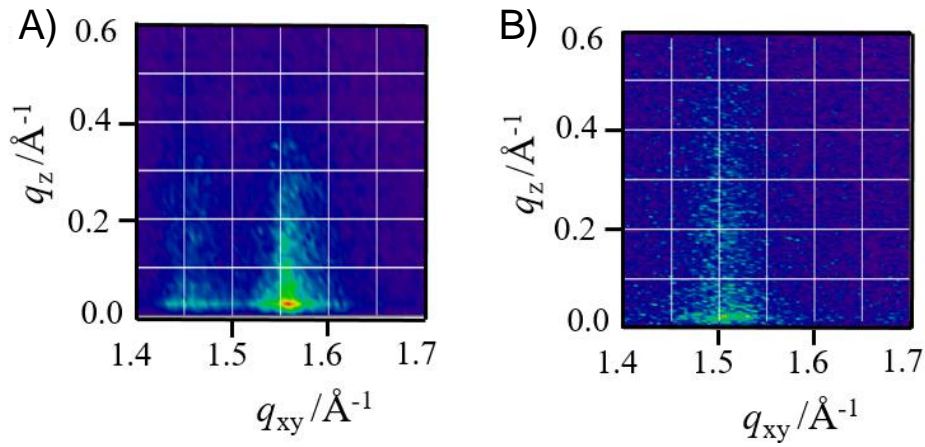


Figure 3. X-ray intensities versus the in-plane and out-of-plane scattering vector component q_{xy} and q_z , for the mixed Langmuir monolayer DA:HSP at 35 mN/m. A) before polymerization, and B) after the polymerization.

The thickness of the diffracting plane (L_z) can be estimated from the full width at half-maximum (FWHM) of the Bragg rods by the following equation: $L_z \approx 0.9(2\pi)/\text{FWHM}(q_z)$. From the Bragg rods (Table 1), the thickness of the scattering centers, the alkyl chains, would be ca. 26 Å. Assuming an *all-trans* conformation for the hydrocarbon chains, the length of a alkyl chain (C22) from the HSP will be $L_{\text{max}} = (1.26 \times 21 + 1.5) = 28$ Å. Thus, a good agreement is obtained between the expected thickness of the monolayer and the experimental value obtained by GIXD.

The irradiation of the DA:HSP monolayer with UV light induces the *in situ* polymerization of DA at the air/liquid interface. Therefore, an emerging peak at 520 nm was detected, related to the formation of the red PDA polymer at the air/water interface.¹⁶ The kinetics of the interfacial polymerization has been followed *in situ*

by monitoring the GIXD peaks along the irradiation, see Figure 2 and Table 2. A shift of the diffraction peaks is observed from $q_{xy} = 1.46, 1.56 \text{ \AA}^{-1}$ before polymerization (up to $q_{xy} = 1.49, 1.52 \text{ \AA}^{-1}$ when the polymerization is complete. These GIXD peaks are partially overlapping. This final diffraction pattern is consistent with an orthorhombic cell of $a = 4.91 \text{ \AA}$, $b = 4.15 \text{ \AA}$ ($b' = 8.29 \text{ \AA}$), $\gamma = 120^\circ$, and an area per unit cell, $A = 20.4 \text{ \AA}^2$. The hydrophobic chains are located completely perpendicular to the interface ($q_z = 0$). The 2D plot of the X-ray intensities as a function of q_{xy} and q_z is shown in Figure 3. The in-plane coherence length L_{xy} ca. 120 \AA can be estimated, corresponding to ca. 25 hydrophobic chains.³² Despite the shape of the domains observed by BAM retain its form and size after the polymerization, the coherence length of the organized structure decreases slightly with polymerization of the DA. The calculated thickness of the monolayer after the polymerization, L_z is equal to ca. 28 \AA is in good agreement with the expected value assuming an *all-trans* conformation of the hydrophobic chains.

3.4. Mixed Langmuir monolayer DA:SP

The mixed Langmuir monolayer DA:SP displays a phase transition at ca. 9.5 mN/m , as no micrometric structures are observed by BAM before such transition.¹⁵ Small circular domains were observed for values of surface pressure greater than 9.5 mN/m . The domains grow and shown a complex texture with further increase of the surface pressure, see Figure 4, Inset.

No GIXD signal was detected below 9.5 mN/m , before the phase transition. However, a significant GIXD signal was detected at higher surface pressure, after the phase transition, coincidentally with the appearance of the domains. A single diffraction peak at $q_{xy} = 1.494 \text{ \AA}^{-1}$ was obtained at 35 mN/m . This diffraction pattern is consistent with a hexagonal cell of $a = b = 4.86 \text{ \AA}$, ($b' = 8.41 \text{ \AA}$), and an area per unit cell, $A = 20.4 \text{ \AA}^2$ (see Table 3). The X-ray intensities as a function of the scattering vector components q_{xy} and q_z are shown in Figure 5. The hydrophobic chains are located approximately perpendicular to the interface.

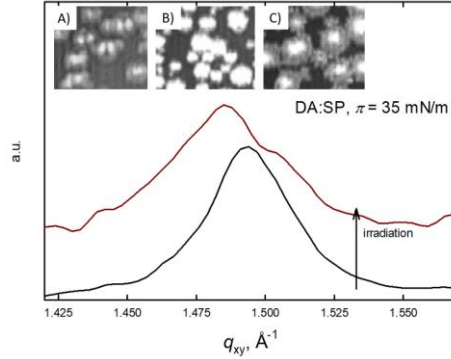


Figure 4. GIXD diffraction peaks for the mixed Langmuir monolayer DA:SP prior to *in situ* polymerization (black line) and after polymerization for the mixed Langmuir monolayer PDA:SP (red line). Both GIXD experiments were performed at 35 mN/m. Inset: BAM pictures A) prior to the polymerization, B) after the polymerization, C) after expansion of the PDA:SP monolayer.

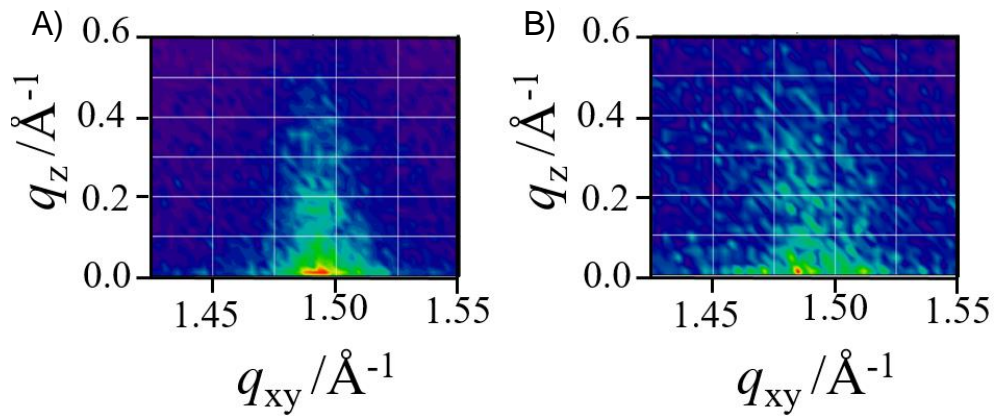


Figure 5. X-ray intensities versus the in-plane and out-of-plane scattering vector component q_{xy} and q_z , for the mixed Langmuir monolayer DA:SP at 35 mN/m A) prior to *in situ* polymerization, B) after the *in situ* polymerization.

The in-plane coherence length, range at ca. 35 alkyl chains at 35 mN/m, similarly to the DA:HSP monolayer, see above. The thickness of the diffracting plane (L_z) can be estimated to ca. 22 Å.

The DA molecules within the mixed Langmuir monolayer DA:SP have been polymerized by irradiation with UV light. The brightness of the domains increase

after the polymerization of DA, with no change in shape. The expansion of the DA:SP monolayer leads to disappearance of the domains, whereas expansion of the polymerized PDA:SP monolayer evidence stable and rigid domains, see Inset in Figure 4.¹⁶

A splitting of the GIXD diffraction peak after polymerization is observed, obtaining values of $q_{xy} = 1.485$ and 1.51 \AA^{-1} . This diffraction pattern is consistent with an orthorhombic cell of $a = 4.91 \text{ \AA}$, $b = 4.16 \text{ \AA}$ ($b' = 8.32 \text{ \AA}$), $\gamma = 120^\circ$, an area per unit cell, $A = 20.6 \text{ \AA}^2$. The hydrophobic chains are located completely perpendicular to the interface.

Table 3. In-Plane q_{xy} (\AA^{-1})^a and out-of-plane q_z (in \AA^{-1}) components of the scattering vector and cell parameters for DA:HSP and PDA:HSP systems at T = 21 °C.

		$a, \text{\AA}$	$b' (b), \text{\AA}$	γ	$A, \text{\AA}^2$
DA:HSP	$q_{xy1} = 1.436 (0.033), q_{z1} = 0$	4.81	8.74 (5.15)	123.5°	20.7
	$q_{xy2} = 1.462 (0.044), q_{z2} = 0$				
	$q_{xy3} = 1.565 (0.03), q_{z3} = 0 (0.22)$				
PDA:HSP	$q_{xy1} = 1.488 (0.05)$	4.91	8.30 (4.79)	120°	20.4
	$q_{xy2} = 1.516 (0.05)$				
	$q_{z1} = 0 (0.2)$				

^a The full-width at half-maximum (FWHM) of the peaks are given in brackets

Similarly to the DA:HSP monolayer (see above), the polymerization increased the FWHM of the Bragg peaks. Thus, the coherence length is reduced from 35 to ca. 25 after the polymerization. Moreover, the thickness of the monolayer (L_z) can be estimated as ca. 26 \AA , in a good agreement with an *all-trans* conformation. Although the diffraction spectrum evolves from a hexagonal to orthorhombic structure, a complete segregation of the individual components of the mixed monolayer is ruled out, given the observed GIXD diffraction peaks do not correspond to those peaks of the isolated components, SP and PDA.

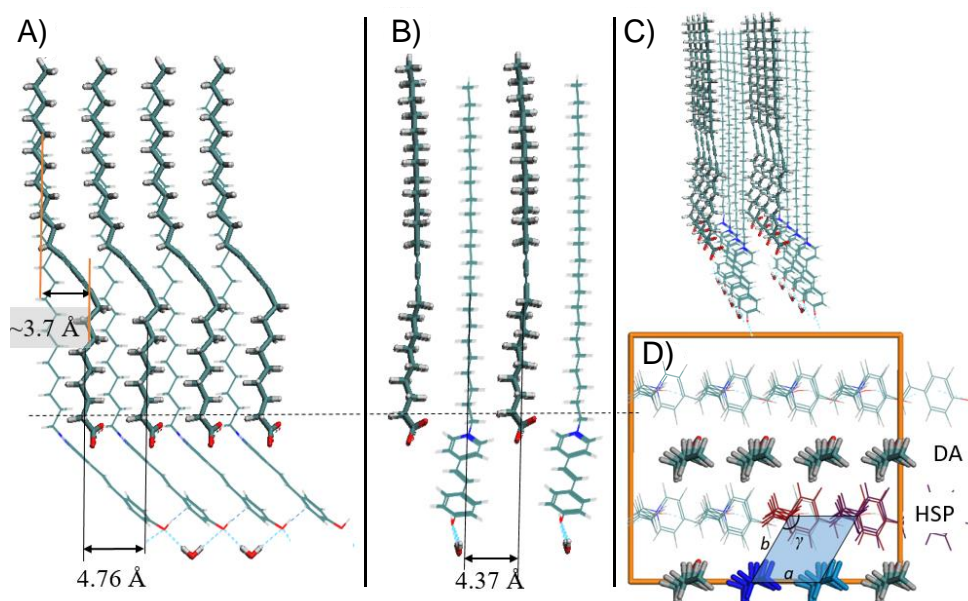
Table 4. q_{xy} , q_z (\AA^{-1}) and cell parameters a , b (\AA), γ and A (\AA^2) for DA:SP and PDA:SP mixed Langmuir monolayers.

		a , \AA	b' (b), \AA	γ	A , \AA^2
DA:SP	$q_{xy} = 1.494$ (0.034) $q_z = 0$ (0.025)	4.86	8.41 (4.86)	120°	20.4
PDA:SP	$q_{xy1} = 1.485$ (0.046) $q_{xy2} = 1.51$ $q_{z1} = 0$ (0.22)	4.91	8.32 (4.16)	120.6°	20.4

4. Molecular model for Langmuir monolayers containing DA prior to polymerization

No diffraction peaks corresponding to the isolated components have been observed for both DA:HSP and DA:SP system, which suggests the formation of mixed homogeneous Langmuir monolayers, confirming previous studies based on BAM and UV-vis reflection spectroscopy.^{15,16} Despite the GIXD results cannot rule out a coexistent and disordered phase, we note that such phase must be composed of DA and either HSP or SP in equimolar ratio, given no diffraction peaks corresponding to the isolated components have been observed.

The similar length of the hydrophobic chains of either hemicyanine dye combined with the DA molecule is beneficial for an optimum molecular packing, as commented above. Note however that the hydrophobic region of the DA molecule is composed by two segments that are tilted with respect to each other at the diacetylene group. Despite both hydrophobic segments are completely vertical respect to the air/water interface as deduced from the GIXD results, the hydrophobic segments are not coincidentally arranged on the same vertical. The hydrophobic segments are displaced with respect to each other by ca. 3.7 \AA from molecular modeling, see Scheme 2A. Such a conformation is hardly compatible with the HSP or SP molecules displaying a completely vertical hydrophobic chain.



Scheme 2. Molecular structure of the DA:HSP mixed Langmuir monolayer as obtained by Molecular Mechanics simulations. A), B), C), D) Frontal, lateral, 3D, and top perspectives, respectively. To improve clarity in D), certain molecules are depicted in different colors. Note that exclusively the hydrophobic chains located between the butadiene and the polar groups are drawn. The 2D periodic box used is shown in D) (orange line), along with the unit cell determined from the GIXD data ($a = 4.76 \text{ \AA}$, $b = 5.15 \text{ \AA}$ and $\gamma = 121.9^\circ$).

The matching between the hydrophobic chains of the HSP and DA molecules has been analyzed by computer simulations based on Molecular Mechanics. A 2D periodic box containing 16 intercalated molecules (8 DA and 8 HSP) was built. The size of the periodic box is $4 \cdot a = 19.04 \text{ \AA}$, $4 \cdot b \cdot \cos(\gamma - \pi/2) = 17.48 \text{ \AA}$, and $\alpha = 90^\circ$ with p1 symmetry, see orange line in Scheme 2D. The computational value of area per molecule is set as coincident with the experimental value. The most stable packing between DA and HSP requires alternating rows of the DA and HSP molecules, see Scheme 2. The 2D periodic box is also displayed in combination with the unit cell determined from the GIXD experiments ($a = 4.76 \text{ \AA}$, $b = 5.15 \text{ \AA}$ and $\gamma = 121.9^\circ$), showing the good agreement between experimental and computational results.

Adjacent DA molecules are arranged with the diacetylene group and hydrophobic segments of each DA molecule in the same plane as the neighbor molecule, see Scheme 2. The molecular model accounts for the molecular aggregation of the hemicyanine group as previously described by UV-vis reflection experiments.¹⁶

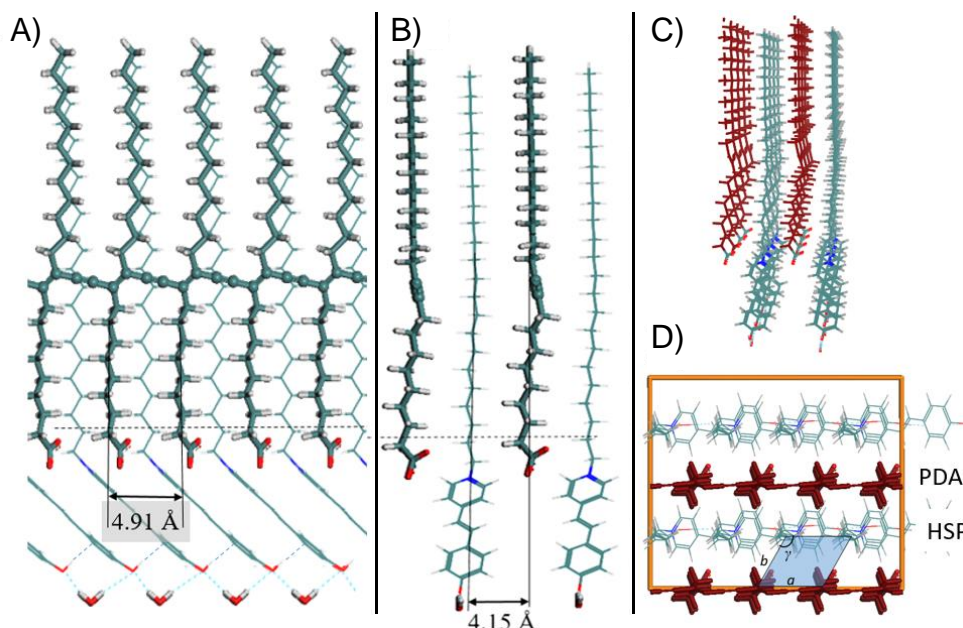
Note the hemicyanine group of the HSP molecule has an –OH group that might contribute to the alignment of the rows of molecules through an aromatic hydrogen bond, see Scheme 2A.³³ Such hydrogen bond cannot be present in the DA:SP mixed monolayer given the absence of the mentioned –OH group in the hemicyanine group of SP. Yet these structural differences are not relevant as shown by the similar values of in-plane coherence length estimated from the FWHM of the Bragg peaks.

5. Molecular model for Langmuir monolayers containing DA after the polymerization

The size and shape of the unit cell for the mixed monolayers DA:HSP and DA:SP show significant differences, see Tables 2,3. Such differences are attributed to the subtle yet relevant modification in the polar headgroup of HSP and SP molecules. Strikingly, the size and type of unit cell of both PDA:HSP and PDA:SP monolayers after the *in situ* polymerization by irradiation of the monolayer with UV light are similar. Thus we conclude that the structure of the polydiacetylene imposes the crystalline packing at the air/water interface even in mixed Langmuir monolayers. Note the polymerization takes place in both monolayers with an expansion of the unit cell along the *a* axis, as well as a contraction along the *b* axis.

The GIXD diffraction peaks for the PDA:HSP and PDA:SP monolayers point to the red form of PDA rather than the blue form in the mixed monolayers, in agreement with previous reports see Table 1.^{16,17,27}

3D polymerization of DA in bulk conditions exclusively occurs along of the direction of the *r* axis, with no polymerization along the *k* axis, leading to the blue polymer form, see Scheme 1D.¹⁹ The molecular arrangement of the DA molecules forming the PDA polymer on 2D mixed monolayers is significantly different to the arrangement in 3D conditions, *e.g.*, bulk solution, although the molecular



Scheme 3. Structure of the PDA:HSP mixed monolayer obtained by Molecular Mechanics simulations. A), B), C), D) are frontal, lateral, 3D, and top perspectives, respectively. For a better structure visualization, in D), PDA is represented in red colors, and only the DA and HSP alkyl chains fraction located between the butadiene and the polar groups are drawn. Also, in D), the 2D periodic box used is visualized (orange line), and the unit cell determined from the GIXD data is reconstructed ($a = 4.91$ Å, $b = 4.79$ Å and $\gamma = 120^\circ$).

organization of the DA molecules along the k axis of the PDA polymer is identical in both 2D and 3D scenarios. However there is no possibility of polymerization along the k direction with the described mechanism. Therefore an alternative mechanism for polymerization of diacetylene in 2D has been proposed, even with alignment of the DA molecules along the k axis.^{20,21} This different mechanism of polymerization is based on the polymerization along the k axis in 2D, opposed to the polymerization along the r axis in 3D.^{20,21,34}

Computer simulations based on Molecular Mechanics were performed to attain structural insights on the PDA within the mixed monolayers and confirm the proposed mechanism. A 2D periodic box of size $4 \cdot a = 19.64$ Å, $4 \cdot b \cdot \cos(\gamma - \pi/2) = 16.6$ Å, and $\alpha = 90^\circ$ (orange line in Scheme 3D) was built. 8 HSP molecules and 2

polydiacetylene segments of 4 DA units each forming alternating rows were included in the periodic box. The PDA segments were built through a 1-4 addition between neighboring DA units along the k axis.

The most stable structure of PDA is shown in Scheme 3. The 2D periodic box for the computer simulations is also depicted (orange line), as well as the unit cell determined from the GIXD data ($a = 4.91 \text{ \AA}$, $b = 4.79 \text{ \AA}$ and $\gamma = 120^\circ$). A good agreement of the unit cell described by GIXD experiments with the computational results is obtained. The structure of the PDA maintains the packing in alternating rows of PDA and either HSP or SP molecules. Similar to the scenario prior to the polymerization, the $-\text{OH}$ group from the HSP polar headgroup might contribute to the correct molecular packing.

5. Conclusions

The *in situ* polymerization of diacetylene at the air/water interface included in mixed Langmuir monolayers with amphiphilic hemicyanine derivatives has been successfully carried out. The crystalline structure of the mixed monolayers could be convincingly described by GIXD. Segregation of the components induced by polymerization has been discarded according to the GIXD results. The red form of PDA has been detected, with no presence of the blue form of PDA in the monolayers. Computer simulations have provided a description with atomic detail in the molecular arrangement, pointing to a co-planar placement of the hydrophobic segments and diacetylene units of the surfactant molecules. A mechanism of polymerization of DA in Langmuir monolayers has been described, showing structural similarities to polymerization of DA adsorbed on 2D solid surfaces. This work offers valuable insights for a rationale design of new 2D hybrids containing diacetylene groups that can be polymerized *in situ* by simple irradiation with UV light, then leading to new and interesting optical properties.

Acknowledgments

Support from the Ministry of Economy and Competitiveness is acknowledged through the following projects: CTQ2014-56422-P and CTQ2014-57515-C2. J.J.G.-C. acknowledges the Ministry of Economy and Competitiveness for a Ramon y Cajal contract (#RyC-2014-14956). G.G-E. acknowledges the Ministry of Education, Culture and Sport for a predoctoral grant (Formación de Personal Universitario, FPU). We thanks Philippe Fontaine for setting the experiment on the SIRIUS beamline.

References

1. Park, D.-H.; Jeong, W.; Seo, M.; Park, B. J.; Kim, J.-M. Inkjet-printable amphiphilic polydiacetylene precursor for hydrochromic imaging on paper. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (4), 498–506.
2. Wang, D.-E.; Wang, Y.; Tian, C.; Zhang, L.; Han, X.; Tu, Q.; Yuan, M.; Chen, S.; Wang, J. Polydiacetylene liposome-encapsulated alginate hydrogel beads for Pb²⁺ detection with enhanced sensitivity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (43), 21690–21698.
3. Kim, J.; Lee, J.; Kim, W. Y.; Kim, H.; Lee, S.; Lee, H. C.; Lee, Y. S.; Seo, M.; Kim, S. Y. Induction and control of supramolecular chirality by light in self-assembled helical nanostructures. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6959.
4. Zhu, L.; Trinh, M. T.; Yin, L.; Zhang, Z. Sequential oligodiacetylene formation for progressive luminescent color conversion via co-micellar strategy. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (3), 2058–2065.
5. Pattanatornchai, T.; Charoenthai, N.; Traiphol, R. Influences of structural mismatch on morphology, phase transition temperature, segmental dynamics and color-transition behaviors of polydiacetylene vesicles. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 432, 176–181.
6. Yang, D.; Zou, R.; Zhu, Y.; Liu, B.; Yao, D.; Jiang, J.; Wu, J.; Tian, H. Magainin II modified polydiacetylene micelles for cancer therapy. *Nanoscale* **2014**, 6 (24), 14772–14783.
7. Yao, D.; Li, S.; Zhu, X.; Wu, J.; Tian, H. Tumor-cell targeting polydiacetylene micelles encapsulated with an antitumor drug for the treatment of ovarian cancer. *Chem. Commun.* **2017**, 2–5.
8. Okaniwa, M.; Oaki, Y.; Kaneko, S.; Ishida, K.; Maki, H.; Imai, H. Advanced biomimetic approach for crystal growth in nonaqueous media: morphology and orientation control of pentacosadiynoic acid and applications. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (7), 2627–2632.
9. Spagnoli, S.; Briand, E.; Vickridge, I.; Fave, J.-L.; Schott, M. Method for determining the polymer content in nonsoluble polydiacetylene films:

- application to pentacosadiynoic acid. *Langmuir* **2017**, *33* (6), 1419–1426.
10. Jonas, U.; Shah, K.; Norvez, S.; Charych, D. H. Reversible color switching and unusual solution polymerization of hydrazide-modified diacetylene lipids. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (19), 4580–4588.
 11. Xu, Y.; Li, J.; Hu, W.; Zou, G.; Zhang, Q. Thermochromism and supramolecular chirality of the coumarin-substituted polydiacetylene LB films. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *400*, 116–122.
 12. Giner-Casares, J. J.; Brezesinski, G.; Möhwald, H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19* (3), 176–182.
 13. Chen, X.; Zhou, G.; Peng, X.; Yoon, J. Biosensors and chemosensors based on the optical responses of polydiacetylenes. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (13), 4610.
 14. Park, H. K.; Chung, S. J.; Park, H. G.; Cho, J. H.; Kim, M.; Chung, B. H. Mixed self-assembly of polydiacetylenes for highly specific and sensitive strip biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *24* (3), 480–484.
 15. Ariza-Carmona, L.; Martín-Romero, M. T.; Giner-Casares, J. J.; Pérez-Morales, M.; Camacho, L. Elastic nanocomposite structures formed by polyacetylene-hemicyanine mixed films at the air-water interface. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21838–21848.
 16. Ariza-Carmona, L.; Martín-Romero, M. T.; Giner-Casares, J. J.; Camacho, L. Direct observation by using Brewster angle microscopy of the diacetylene polymerization in mixed Langmuir film. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *459*, 53–62.
 17. Lifshitz, Y.; Golan, Y.; Konovalov, O.; Berman, A. Structural transitions in polydiacetylene Langmuir films. *Langmuir* **2009**, *25* (8), 4469–4477.
 18. Enkelmann, V. Structural aspects of the topochemical polymerization of diacetylenes. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *63*, 91.
 19. Wegner, G. Topochemical reactions of monomers with conjugated triple bonds. I. Polymerization of 2,4-hexadiyn-1,6-diols derivatives in crystalline

- state. *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 824–626.
20. Okawa, Y.; Takajo, D.; Tsukamoto, S.; Hasegawa, T.; Aono, M. Atomic force microscopy and theoretical investigation of the lifted-up conformation of polydiacetylene on a graphite substrate. *Soft Matter* **2008**, 4 (5), 1041.
 21. Takajo, D.; Inaba, A.; Sudoh, K. Two-dimensional solid-state topochemical reactions of 10,12-pentacosadiyn-1-ol adsorbed on graphite. *Langmuir* **2014**, 30 (10), 2738–2744.
 22. Gaboriaud, F.; Golan, R.; Volinsky, R.; Berman, A.; Jelinek, R. Organization and structural properties of Langmuir films composed of conjugated polydiacetylene and phospholipids. *Langmuir* **2002**, 17 (12), 3651–3657.
 23. Fontaine, P.; Ciatto, G.; Aubert, N.; Goldmann, M. Soft interfaces and resonant investigation on undulator source: a surface X-ray scattering beamline to study organic molecular films at the SOLEIL synchrotron. *Sci. Adv. Mater.* **2014**, 6 (11), 2312–2316.
 24. HyperChem 7.5. Hypercube: Gainesville, FL 2003.
 25. Sun, H. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (38), 7338–7364.
 26. Goettgens, B. M.; Tillmann, R. W.; Radmacher, M.; Gaub, H. E. Molecular order in polymerizable Langmuir-Blodgett films probed by microfluorescence and scanning force microscopy. *Langmuir* **1992**, 8 (7), 1768–1774.
 27. Gourier, C.; Alba, M.; Braslau, A.; Daillant, J.; Goldmann, M.; Knobler, C. M.; Rieutord, F.; Zalczer, G. Structure and elastic properties of 10-12 pentacosadiyonic acid Langmuir films. *Langmuir* **2001**, No. 16, 6496–6505.
 28. Turshatov, A. A.; Zaitsev, S. Y.; Sazonov, S. K.; Vedernikov, A. I.; Gromov, S. P.; Alfimov, M. V.; Möbius, D. Anion effects on monolayers of a new amphiphilic styryl-pyridinium dye at the air-water interface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 329 (1–2), 18–23.
 29. González-Delgado, A. M.; Rubia-Payá, C.; Roldán-Carmona, C.; Giner-

- Casares, J. J.; Pérez-Morales, M.; Muñoz, E.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L.; Brezesinski, G. Control of the lateral organization in Langmuir monolayers via molecular aggregation of dyes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16685–16695.
30. Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P. Structure and phase transitions in Langmuir monolayers. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71* (3), 779–819.
31. Lepère, M.; Chevillard, C.; Brezesinski, G.; Goldmann, M.; Guenoun, P. Crystalline amyloid structures at interfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (27), 5005–5009.
32. Daillant, J.; Alba, M. High-resolution X-ray scattering measurements. I. Surfaces. *Reports Prog. Phys.* **2000**, *63* (10), 1725–1777.
33. Biedermann, F.; Schneider, H.-J. Experimental binding energies in supramolecular complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 5216–5300.
34. Ariza-Carmona, L.; Rubia-Payá, C.; García-Espejo, G.; Martín-Romero, M. T.; Giner-Casares, J. J.; Camacho, L. Diacetylene mixed Langmuir monolayers for interfacial polymerization. *Langmuir* **2015**, *31* (19), 5333–5344.

Conclusiones

Conclusions

Al término de cada uno de los artículos expuestos en el *Capítulo III* de esta Memoria se incluyen las conclusiones a las que se llega en ellos. No obstante, a continuación, se condensan las conclusiones más relevantes que pueden extraerse del trabajo realizado durante el periodo de investigación de esta Tesis Doctoral:

- La mecano-síntesis de perovskitas, tanto híbridas orgánico-inorgánicas como completamente inorgánicas, a través de la molienda de sus precursores en molino ha demostrado ser todo un éxito. Así, se presenta como un innovador método alternativo de síntesis rápida y limpia, ya que permite trabajar sin la necesidad de usar disolventes orgánicos.
- Los cationes policíclicos aromáticos introducidos en la estructura de perovskita resultaron ser demasiado voluminosos como para ensamblarse formando una red 2D, y en su lugar, los octaedros PbBr_6 se enlazan formando hileras propias de las perovskitas 1D. Los sistemas obtenidos presentan una intensa fotoluminiscencia que no procede de la red inorgánica, sino de los propios cationes orgánicos.
- Mediante mecano-síntesis, se ha conseguido la consecución de la perovskita doble $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$, a la que no es posible acceder a través de otros procedimientos sintéticos debido a la obtención de fases secundarias indeseadas con una baja entalpía de formación.
- Se ha logrado la fotopolimerización *in situ* de un diacetileno en la interfase aire-agua, en la que forma una monocapa de Langmuir junto con un derivado de la hemicianina. Debido a la naturaleza bidimensional del sistema, la polimerización se propaga a lo largo de la dirección perpendicular a la que normalmente ocurre en medios tridimensionales.

Conclusions

At the end of each article showed in the *Chapter III* of this Memory there is a section with the main conclusions achieved in them. Nevertheless, next there is a summary with the most relevant conclusions extracted from the work carried out throughout the research time of this Doctoral Thesis:

- The mechanosynthesis of perovskites, both hybrid organic-inorganic and entirely inorganic, through the grinding of their precursors within a mill proved to be a success. Thus, it shows up as a novel and alternative methodology, providing a faster and cleaner synthesis since it does not require the use of organic solvents.
- The aromatic polycyclic cations inserted inside the perovskite structure were extremely bulky to assemble into a 2D network, and therefore, the PbBr_6 octahedra gave rise to quasi-linear wires characteristic of 1D perovskites. The synthesized materials exhibit an intense photoluminescence coming from the organic cations instead of the inorganic lattice.
- The mechanosynthesis process allowed the achievement of the double perovskite $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$, which is a compound tough to attain by means of other synthetic routes due to the unavoidable obtaining of side phases with low formation enthalpy.
- A diacetylene was photopolymerized *in situ* at the air-water interface, where it forms a Langmuir monolayer together with a hemicyanine derivative. Due to the two-dimensional nature of the system, the polymerization takes place perpendicularly to the direction along it usually happens in bulky environments.

Apéndice

Appendix

© Publicaciones derivadas directamente de la Tesis:

- “*Mechanochemical synthesis of one-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic spacers: highly fluorescent cation-based materials*” by Gonzalo García-Espejo, Daily Rodríguez-Padrón, Marta Pérez-Morales, Rafael Luque, Gustavo de Miguel and Luis Camacho, *J. Mater. Chem, C* **2018**, 6 (28), 7677–7682.

JRC Impact Factor

Impact Factor (2018): 6.641

Category: Materials Science, Multidisciplinary

Quartile: 1

- “*Mechanochemical synthesis of three double perovskites: $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{TlBiBr}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgSbBr}_6$* ” by Gonzalo García-Espejo, Daily Rodríguez-Padrón, Rafael Luque, Luis Camacho and Gustavo de Miguel, *Nanoscale* **2019**, 11 (35), 16650–16657.

JRC Impact Factor

Impact Factor (2018): 6.970

Category: Chemistry, Multidisciplinary

Quartile: 1

- “*Organization and structure of mixed Langmuir films composed of polydiacetylene and hemicyanine*” by Gonzalo García-Espejo, Marta Pérez-Morales, Michel Goldmann, María T. Martín-Romero, Juan J. Giner-Casares and Luis Camacho, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 508, 583–590.

JRC Impact Factor

Impact Factor (2018): 6.361

Category: Chemistry, Physical

Quartile: 1

© **Publicaciones no derivadas directamente de la Tesis:**

- “*Tenfold increase in efficiency from a reference blue OLED*” by Gonzalo García-Espejo, Alexander D. Jodłowski, Alejandra Soriano-Portillo, Gustavo de Miguel, Eulogia Muñoz and Marta Pérez-Morales, *J. Lumin.* **2018**, *199*, 13–18.

JRC Impact Factor

Impact Factor (2018): 2.961

Category: Optics

Quartile: 2

© **Comunicaciones orales y pósteres en congresos:**

- 6th EuCheMS Chemistry Congress: “2D-Perovskites based on organic cations absorbing radiation in the UV-visible region”, Sevilla (España), septiembre **2016**.
- NANOUCO VI: “Síntesis y caracterización de perovskitas de baja dimensionalidad basadas en cationes aromáticos”, Córdoba (España), enero **2017**.
- 3rd International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics: “Low-dimensionality hybrid perovskites containing polycyclic aromatic cations: synthesis and characterization”, Oxford (Inglaterra), septiembre **2017**.
- VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba: “Síntesis y caracterización de perovskitas de baja dimensionalidad basadas en cationes policíclicos aromáticos”, Córdoba (España), enero **2018**.

- International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics 18: “One-dimensional (1D) hybrid perovskites incorporating polycyclic aromatic cations obtained via mechanosynthesis”, Benidorm (España), mayo **2018**.
- NANOUCO VII: “Perovskitas dobles: síntesis a través de un procedimiento mecanoquímico”, Córdoba (España), enero **2019**.

☺ **Otras actividades:**

- Asistencia al workshop XXth International Krutyn Summer School 2016 "Advanced Perovskite, Hybrid and Thin-film Photovoltaics", Krutyń (Polonia), junio **2016**.
- Miembro del comité organizador de NANOUCO VI, Córdoba (España), enero **2017**.
- Miembro del comité organizador de la IV Reunión de Jóvenes Investigadores en Coloides e Interfases, Córdoba (España), febrero **2018**.